

T H È S E S

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean LANDAIS

1^{re} THÈSE

Contribution à l'étude cinétique
du mécanisme de la substitution nucléophile

2^e THÈSE : *Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 2 juillet 1963 devant la Commission d'examen :

MM. PRÉVOST

Président

KIRRMANN

CURIEN

} *Examineurs*

MASSON & C^{ie}, ÉDITEURS

120, boulevard Saint-Germain

P A R I S — 1 9 6 3

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean LANDAIS

1^{re} THÈSE

Contribution à l'étude cinétique
du mécanisme de la substitution nucléophile

2^e THÈSE : *Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 2 juillet 1963 devant la Commission d'examen :

MM. PRÉVOST

Président

KIRRMANN

CURIEN

} *Examineurs*

MASSON & C^{ie}, ÉDITEURS

120, boulevard Saint-Germain

P A R I S — 1 9 6 3



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. ZAMANSKY.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléc.	PISOT	T	Techniques mathématiques de la physique.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.	CUVILLIER	T	Micropaléontologie.	ROCH	T	Géologie.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	JUNG	T	Pétrographie.	SCHATZMAN	T	Astrophysique.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.	WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
TEISSIER	T	Zoologie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).	LENNUIER	T	Physique (M.G.P.)
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay)	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.	RIZET	T	Génétique.
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
MONNIER	T	Physiologie générale.	AMIEL	T	Chimie générale.	M ^{me} TONNELAT	T	Physique théorique.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	J.-P. MATHIEU	T	Physique (Optique)	SOUCHAY	T	Chimie générale.
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.)	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).	AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	MAY	T	Zoologie (Orsay).	BRUSSET	T	Chimie systématique.
FAYARD	T	Géométrie supérieure.	CHOQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.	M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
COULOMB	T	Physique du Globe	FELDMANN	T	Biologie végétale marine	M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.
M ^{me} COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).	GUINIER	T	Physique des solides (Orsay)	M ^{me} HUREL-PY	T	Biologie végétale (P.C.B.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	JOST	T	Physiologie comparée.	PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
DRACH	T	Zoologie.	FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.	BRUN	T	Mécan. théorique des fluides.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	SCHWARTZ	T	Chimie organique.	LEDERER	T	Chimie biologique.
EPHRESSI	T	Génétique.	CHOUARD	T	Physiologie végétale	M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques (Agré.).
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et Sédim.	MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).	M ^{me} LELONG	T	Mathémat. II (E.N.S.).
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.	BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
R. LUCAS	T	Recherches physiques.	NORMANT	T	Synthèse organique générale.	GOTTE	T	Physique électricité
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	BÉNARD	T	Chimie minérale.	J.-E. DUBOIS	T	Chimie organique.
ARNULF	T	Optique appliquée.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).	LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
MORAND	T	Physique Enseignement.	DUCUÉ	T	Statistiques mathémat	A. MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay)
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.	OLMER	T	Énergétique générale.
FORTIER	T	Mécanique expér. des fluides.	ULRICH	T	Physiologie végétale.	ROUAULT	T	Electricité (Orsay).
DANJON	T	Astronomie.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
PETIT	T	Biologie maritime.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.	BARCHWITZ	T	Chimie physique.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique	CHADEFAUD	T	Botanique.	BROSSEL	T	Physique atomique.
GALLIEN	T	Embryologie.	M ^{me} LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition.	BUSER	T	Physiologie comparée.
EICHHORN	T	Botanique.	SALEM	T	Mathématiques générales.	CAMUS	T	Physiologie végétale (B.M.P.V.).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.	CASTAING	T	Physique II Thermod. (Orsay).
M ^{me} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.	CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
THELLIER	T	Physique du Globe.	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.	MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).	NOIROT	T	Évolution des êtres organisés.
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay)	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	PANNETIER	T	Chimie générale.
PONCIN	T	Mécanique générale.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.)	POSSOMPE	T	Zoologie.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.				PULLMAN	T	Chimie quantique.
QUELET	T	Chimie organique.				TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée				TONNELAT	T	Biologie physico-chim
						VILLE	T	Econométrie.
						WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
						DODE	T	Chimie (Orsay).
						FREYMAN	T	Recherches physiques
						GUINCHET	T	Biol. végét. (S.P.C.N.) (Orsay)

PROFESSEURS (suite)

ROLLET	T	Chimie minérale.	ELLENBERGER	T	Géologie des grandes régions du globe.	J JULLIEN	Chim. (S.P.C.N.) (Orsay).
M ¹¹ * JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).	FRANC	T	Biol. animale (P.C.B.).	MALGRANGE	T Techn. math. de la Phys.
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes	SCHNEILL		Botanique tropicale (Orsay).	OLIVIER	Anthropologie.
ARNOULT	T	Electronique (Orsay).	STOLKOWSKI	T	Physiologie végétale.	NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
CHAPPELLE	T	Physique (Orsay).	ACHER		Chimie biol. (Orsay).	BLANC-LAPIERRE ..	T Phys. (E.N.S.) (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques I (Orsay).	BAUDOUIN		Biologie animale (P.C.B.).	CHEVAUGEON	T Botanique (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).	BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.).	KAHANE	T Mathématiques (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.	BLAMONT	T	Géophysique ionosphère.	SAMUEL	T Math. (E.N.S. féminine).
G. LUCAS	T	Géologie.	BOURREAU		Botanique.	KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay).
ALLARD	T	Chimie physique.	D. CURIE		Physique (M.G.P.).	THIERY	T Mécanique céleste.
BERTHELOT	T	Physique des particules fondamentales.	DURAND-DELGA ...	T	Géologie.	ABELÈS	Physique (S.P.S.C.N.)
BRICART	T	Météorologie et physique de l'atmosphère.	FRÉON	T	Chimie organique (Orsay).	AMAT	Physique (P.C.B.).
M ¹¹ * ALBE-FESSARD. T		Psychophysiologie.	HELLER	T	Physiologie végétale.	AUBOIN	Géologie.
FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay).	TORTRAT	T	Calcul des probabilités.	M ¹¹ * BENOIT-GUEU-	Physique nucl. et radio-
M. JULIA	T	Étude des mol. naturelles complexes.	CAILLEUX	T	Géologie (S.P.C.N.).	TAL	activité.
LENDER	T	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).	MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.).	BOUGIS	Biologie marine (Villefranche-sur-Mer).
MAGAT	T	Physicochimie des radioéléments.	DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.	BRUHAT	T Mathématiques (M.P.C.).
M ¹¹ * QUINTIN	T	Electrochimie.	M ¹¹ * FOURCROU ..		Biol. végétale (S.P.C.N.).	BRUNN	T Géologie historique (Orsay).
MONOD	T	Chimie du métabolisme.	M ¹¹ * CHOQUET-			CHABBAL	Physique (M.G.P.) (Orsay).
BENOIT	T	Physiol. anim. (Orsay).	BRUHAT	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.	DEBEUVELS	T Mathématique Propé (Orsay).
DE POSSEL	T	Analyse numérique.	M ¹¹ * VEIL		Physiologie générale	D'ESPAGNAT	Physique théorique (Orsay).
CHARLOT	T	Chimie analytique.	LWOFF	T	Microbiologie.	FURON	Géologie (S.P.C.N.).
HAÏSSINSKY	T	Radiochimie.	SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale.	M ¹¹ * GANS	T Génétique.
LEMÉE	T	Physiol. vég. (B.M.P.V.) (Orsay).	LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires.	GENEVÈS	T Biologie végétale (P.C.B.).
GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay).	BROCHARD	T	Physique (P.C.B.) (Orsay).	GUILBERT	Physique (C.U.S., Orléans).
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).	CABANNES	T	Mécanique générale.	HUPE	Pétrographie.
MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.).	LESIEUR	T	Mathématiques I (Orsay).	HOLLANDE	T Biologie générale.
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).	MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).	LIONS	T Analyse numérique.
BERTEIN	T	Electronique (Orsay).	CAIRE		Géographie phys. et Géol. dynamique	MAITTE	Chimie (P.C.B.).
BOUSSIÈRES		Chimie des radioéléments (Orsay).	COMOLET	T	Mécanique des fluides	MEYER	Physique propédeutique.
M ¹¹ * COUTURE	T	Thermodynamique et mécanique physique	CORABOEUF		Physiol. animale (Orsay).	NICOLAS	Géologie appliquée.
			DELLOUE		Physique de l'exosphère	PANIGEL	Biologie générale.
			GORENFLOT		Botanique II (Orsay).	RAVIER	Pétrographie.
			HOUILLOU		Biologie animale (P.C.B.).	ROSEAU	T Mécanique théor. des fluides.
						ROUBIN*	Electronique.
						SILBER	T Chimie (P.C.B.).
						UEBERSFELD	T Electronique.
						YVON	T Théories physiques.

Secrétaire Général R. POUILLAIN.



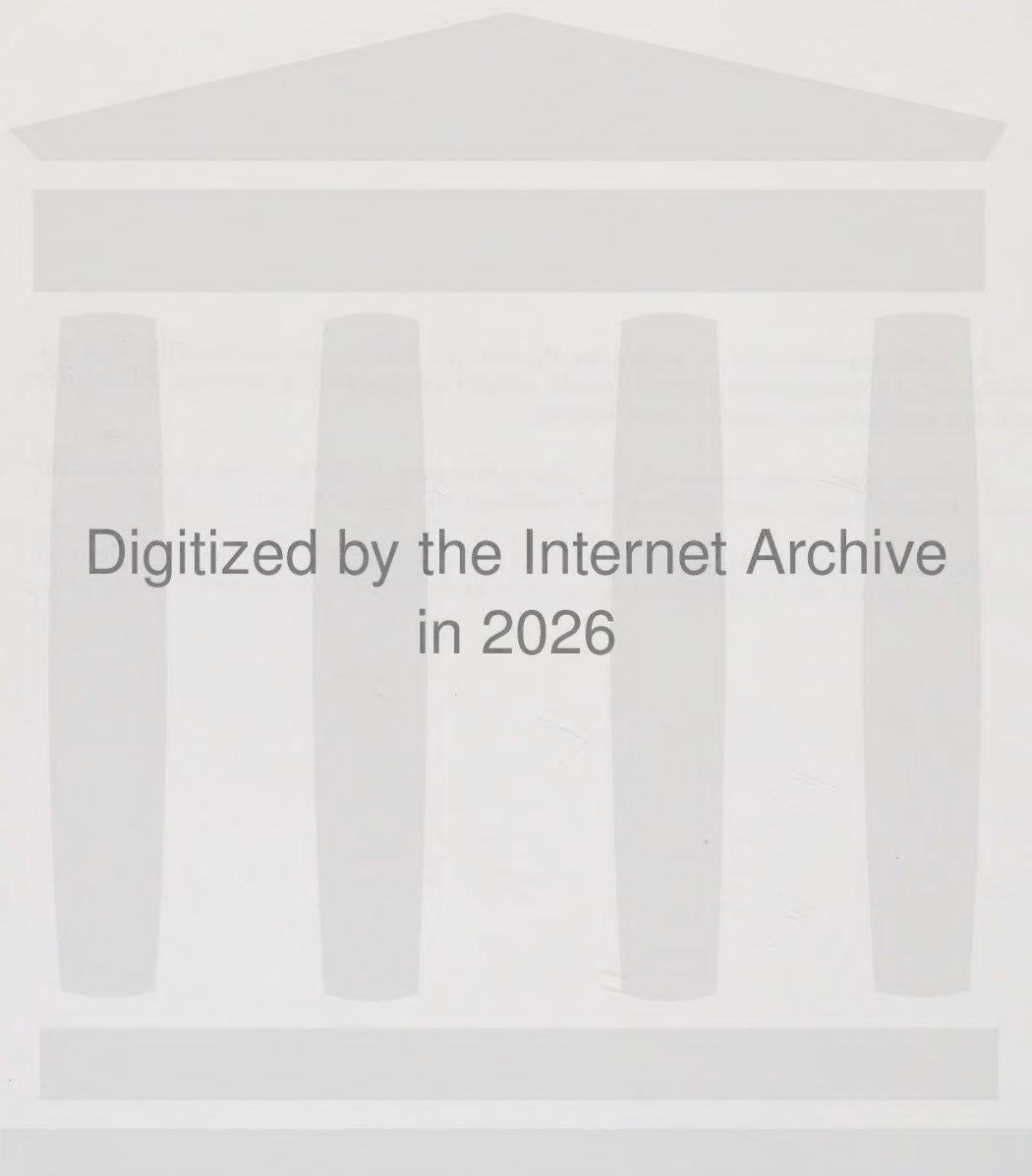
A MONSIEUR LE PROFESSEUR CH. PRÉVOST

Hommage de ma très profonde et respectueuse reconnaissance

Je désire exprimer à M. le Professeur Prévost, qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et qui a inspiré et dirigé ce travail, ma profonde gratitude pour les conseils éclairés qu'il m'a prodigués au cours de ces recherches.

J'adresse mes remerciements à Mlle Chauvelier, pour l'intérêt qu'elle a constamment porté à l'avancement de cette étude et la bienveillance qu'elle m'a toujours témoignée.

Que mes camarades de laboratoire et ceux qui ont collaboré à l'achèvement de cette tâche trouvent ici mes remerciements pour l'aide amicale et efficace qu'ils m'ont apportée.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550205_0016

LABORATOIRE DE CHIMIE ORGANIQUE N° 1 DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS
(Professeur Ch. PRÉVOST)
1, rue Victor-Cousin, Paris 5^e

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CINÉTIQUE DU MÉCANISME DE LA SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE

Par

JEAN LANDAIS

INTRODUCTION

Le point de départ de ce travail fut un mémoire de Ch. Prévost ⁽¹⁾ sur la cinétique de la réaction du nitrate d'argent avec les éthers chlorhydriques tertiaires. Les auteurs observent qu'en milieu alcoolique les chlorures tertiaires 1-1 diméthylés $(CH_3)_2CCl(CH_2)_{n-1}CH_3$ (n variant de 1 à 12) donnent, dans des conditions identiques, des réactions dont l'ordre passe de 2 à 1 et dont la vitesse est plus faible pour $n = 1$ que pour n'importe quelle valeur de n . Cette vitesse varie d'une façon pseudo-périodique entre $n = 1$ et $n = 10$ où elle atteint une limite pratiquement constante. Primitivement, nous nous proposons de rechercher une interprétation de ces observations.

L'étude cinétique des réactions des chlorures diméthylés avec le nitrate d'argent dont nous sommes parti avait été faite pour chaque chlorure pour une seule température et une seule concentration. Il nous a paru souhaitable d'étudier tout d'abord le comportement d'un des chlorures de la série en fonction des conditions de température et de concentration. L'ordre 2 nous semblant le plus facilement explicable dans ces réactions, notre choix a porté, pour cette étude, sur l'un des chlorures donnant dans les conditions du mémoire ⁽¹⁾ des réactions d'ordre 1, le chlorure de diméthylundécyle. On pouvait supposer a priori que

l'ordre 1 était propre aux termes élevés, ou dépendait des conditions expérimentales ; il fallait choisir entre les deux hypothèses.

Avançant, comme il est souvent admis, que l'action du nitrate d'argent sur les chlorures considérés doit s'effectuer essentiellement par une attaque électrophile de Ag^+ sur le chlore, il nous a paru intéressant d'étudier la solvolysé de ces chlorures dans un milieu généralement réputé comme très peu nucléophile, l'acide acétique.

Nos observations ont tout de suite montré qu'en fonction des conditions de température et de concentration, les phénomènes s'avéraient d'une grande complexité. Il fallait donc, avant tout, essayer de dégager, dans son ensemble, le processus réactionnel des chlorures considérés avec le nitrate d'argent ou l'acide acétique, supposant que les différences observées entre ces divers chlorures n'étaient que secondaires et que le schéma réactionnel proposé pour l'un d'entre eux devait être applicable, à quelques nuances près, à toute la série. C'est donc les schémas réactionnels, avec certains des chlorures proposés, que nous avons été amené à étudier et qui feront l'objet de ce travail.

Nous rappellerons ici, très rapidement, les principales hypothèses faites sur les mécanismes réactionnels des

⁽¹⁾ Ch. PRÉVOST et Mlle E. SINGER, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 1068.

halogénures organiques saturés. L'École Anglaise ⁽²⁾ introduisit essentiellement deux mécanismes qu'elle désigne par les sigles SN_2 et SN_1 , le premier pour substitution nucléophile bimoléculaire, le deuxième pour substitution nucléophile monomoléculaire. Le mécanisme SN_2 peut se schématiser de la façon suivante :

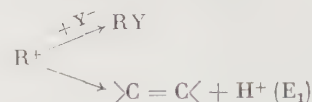


au fur et à mesure que X approche de AB, B s'éloigne de A, donnant lieu à une forme intermédiaire telle que :



très instable. Si, dans A, le siège de la substitution est un carbone asymétrique, la réaction a lieu avec inversion de Walden. Dans ce mécanisme, c'est l'approche de X qui provoque la réaction. La cinétique d'une telle réaction est du deuxième ordre. La vitesse est proportionnelle à la concentration de AB et aussi à celle de X^- . Le mécanisme SN_2 ne comporte qu'une seule étape.

Le mécanisme SN_1 comporte deux étapes ; il procède par formation d'un carbocation qui est la phase lente de la réaction. Cet ion peut ensuite se combiner rapidement avec les anions de la solution ou, dans certains cas, se réarranger avec élimination d'un proton et formation d'éthylénique. On peut le schématiser comme suit :



L'École Anglaise utilise le sigle E_1 pour désigner la formation d'éthylénique par ce mécanisme. La cinétique d'une telle réaction est du premier ordre par rapport à RX, et d'ordre zéro par rapport à Y^- , l'ordre global étant égal à l'unité. Si R est asymétrique, la réaction a lieu, en principe, avec racémisation. La phase lente est l'ionisation de RX. A ses débuts au moins, l'École Anglaise mettait une frontière nette entre ces deux cas. Swain ⁽³⁾ ⁽⁴⁾ proposa, en 1948, un mécanisme faisant intervenir à la fois une action électrophile du réactif antagoniste sur X et une attaque nucléophile sur R ; dans ces conditions, si les deux attaques sont simultanées, la cinétique globale de la réaction doit être du troisième ordre. C'est le mécanisme trimoléculaire ou push-pull. Prévost fit l'hypothèse que dans le mécanisme de Swain la simultanéité des deux actions du réactif antagoniste (qui peut être le solvant) n'était pas nécessaire et proposa le concept plus général de mésomécanisme dont le « push-pull » de Swain ne serait qu'un cas particulier, SN_1 (modifié) et SN_2 des cas limites ⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES

Les matières premières de ce travail sont, d'une part, les solvants dans lesquels nous avons opéré, d'autre part, les chlorures tertiaires et les réactifs que nous avons utilisés. Tous ces produits doivent être préparés à un haut degré de pureté. Les solvants en particulier doivent être exempts de toute trace de corps qui seraient susceptibles de catalyser nos réactions. Des traces de métaux, tels que le fer, par exemple, ont une action très forte sur la vitesse d'acétylolyse de nos chlorures, comme nous l'avons vérifié.

Préparation des solvants

L'alcool absolu utilisé est préparé à partir de l'éthanol absolu commercial. Il est traité par le sodium (20 g par litre) dans un appareil à reflux, puis additionné de

phtalate d'éthyle (50 cm³ par litre) et porté à ébullition pendant plusieurs heures. Il est ensuite distillé dans un appareil parfaitement séché, isolé de l'humidité atmosphérique, et comportant une colonne à remplissage de 1 m de hauteur.

L'acétone utilisée est traitée à reflux pendant plusieurs heures sur permanganate de potassium et jusqu'à coloration persistante de celui-ci. Elle est ensuite distillée et séchée sur du chlorure de calcium pulvérisé pendant au moins une quinzaine de jours, puis rectifiée avec soin dans une colonne analogue à celle qui nous a servi à distiller l'alcool. La quantité d'eau contenue dans cette acétone est estimée par spectrographie infrarouge ⁽⁷⁾.

L'acide acétique est préparé à partir de l'acide le plus pur et le plus anhydre que l'on trouve dans le commerce, qualité dite pour cryoscopie. Après reflux, avec une

⁽²⁾ C. K. INGOLD, *Structures and mechanism in organic chemistry*, Cornell University Press Ithaca, New York, 1953.

⁽³⁾ C. G. SWAIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1119.

⁽⁴⁾ C. G. SWAIN et Richard W. EDDY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 2989.

⁽⁵⁾ Ch. PRÉVOST, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 1489.

⁽⁶⁾ Ch. PRÉVOST, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 1261.

⁽⁷⁾ Peter J. LUCCHESI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 4229.

petite quantité d'anhydride acétique (1 p. 100), il est distillé soigneusement dans une colonne de 1 m de haut, garnie d'un remplissage pyrex en forme de ressort à boudin. La section de ce remplissage est à peu près égale à sa longueur. Lors de cette rectification, il faut éliminer les fractions de tête jusqu'à concurrence d'au moins 1/4 du produit traité. La pureté de l'acide obtenu est contrôlée par le point de fusion en ce qui concerne l'eau résiduaire possible (on ne prend que les fractions pour lesquelles $F \geq 160^\circ$) et par spectrographie infra-rouge vers 1135 cm^{-1} (fig. 1) pour l'anhydride acétique éventuellement présent. Cette dernière méthode permet de déceler des quantités d'anhydride inférieures au 1/1 000 en volume.

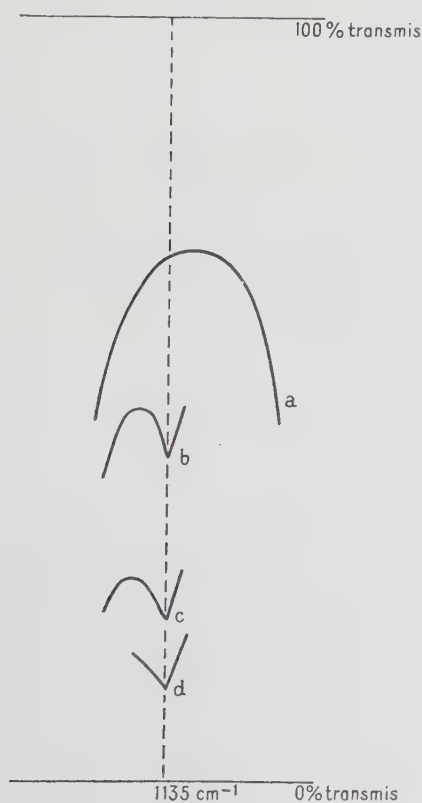


FIG. 1.

- a) Spectre infra-rouge de l'acide acétique glacial.
 b) 1 p. 100 d'anhydride acétique dans l'acide acétique glacial.
 c) 2 p. 100 d'anhydride acétique dans l'acide acétique glacial.
 d) 5 p. 100 d'anhydride acétique dans l'acide acétique glacial.

Le dioxanne commercial est traité par l'acide chlorhydrique à 15 p. 100 pendant 6 heures, puis par la potasse. Après décantation de la phase aqueuse, on sèche par le sodium dans un appareil à reflux. Le produit est ensuite distillé sur sodium ($E = 101^\circ$) et conservé également sur sodium. La quantité d'eau résiduaire est contrôlée par la méthode de Fisher.

Préparation des chlorures

Les chlorures sont obtenus à partir des alcools tertiaires correspondants par action directe de la solution commerciale d'acide chlorhydrique concentrée pour les premiers termes, ou du trichlorure de phosphore pour les termes supérieurs.

Les alcools sont préparés par condensation magnésienne des bromures correspondants, tous commerciaux, avec l'acétone.

Les trois chlorures, avec lesquels nous avons principalement travaillé, sont le chlorure de tertiobutyle et ceux de diméthylhexylcarbinyne (méthyle-2 chloro-2 octane : $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH}_3$) et de diméthyldécylcarbinyne (méthyle-2 chloro-2 dodécane : $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} - (\text{CH}_2)_9 - \text{CH}_3$) que nous appellerons dans la suite et dans un but de simplification respectivement : chlorure de diméthylheptyle et chlorure de diméthylundécyle.

Le chlorure de tertiobutyle, dont la préparation est des plus faciles et des plus connues, à partir de l'alcool tertiobutylique commercial et de la solution concentrée d'acide chlorhydrique, doit être obtenu absolument exempt d'acide chlorhydrique libre. Avant chaque essai cinétique, nous avons vérifié l'absence de cet acide, comme nous le verrons ultérieurement.

L'alcool diméthylheptylique, obtenu par condensation du bromure d'hexyle et de l'acétone, a pour constantes physiques :

$$E_{13} = 80^\circ; n_{19}^d = 1,4299.$$

Anal. : Tr. p. 100 : C, 75,09; H, 13,92. — Calc. : C, 75; H, 13,9.

Le chlorure est préparé en ajoutant goutte à goutte, sous agitation, l'alcool diméthylheptylique sur le trichlorure de phosphore en léger excès (1/10) et en maintenant la température aux environs de 20° . Le produit est décanté, lavé à l'eau glacée et au bicarbonate de sodium 2 p. 100, séché, et distillé sous pression réduite dans une colonne à remplissage de 30 cm de hauteur. Les constantes physiques du chlorure de diméthylheptyle sont :

$$E_{13} = 73^\circ; n_{20}^d = 1,4300.$$

Anal. : Tr. p. 100 : C, 66,35; H, 11,64; Cl, 21,88. — Calc. : C, 66,5; H, 11,7; Cl, 21,8.

La méthode de préparation du chlorure de diméthylundécyle est la même que celle du chlorure de diméthylheptyle. Le lavage et la rectification du chlorure de diméthylundécyle sont un peu plus délicats. Ce chlorure donne en effet, très facilement, des émulsions stables avec l'eau pour un pH de l'ordre de 6. Pour les éviter, le mieux est de le laver de très nombreuses fois avec de très faibles quantités d'eau à chaque opération. Étant donné son point d'ébullition élevé, nous avons dû le

rectifier dans la même colonne que l'alcool correspondant mais sous 0,08 mm.

$$E_{0,08} = 84^{\circ}5 ; n_{20}^d = 1,4405.$$

Anal. : Tr. p. 100 : C, 71,76 ; H, 12,42 ; Cl, 16,19. — Calc. : C, 71,4 ; H, 12,3 ; Cl, 16,3.

Avant chaque série d'essais, le degré de pureté de nos chlorures a été contrôlé par leurs indices, par spectro-

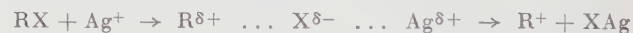
graphie infra-rouge et par dosage du chlore total contenu dans le produit par la méthode de Charpentier-Volhard. Pour chaque essai, l'absence d'acide chlorhydrique libre dans nos chlorures a été vérifiée de la façon suivante : dans 50 cm d'éther anhydre sont dissoutes quelques gouttes du chlorure à contrôler, on ajoute alors 50 cm³ d'eau pure, on agite vigoureusement pendant quelques secondes, l'addition de quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent ne doit provoquer aucun trouble

CHAPITRE II

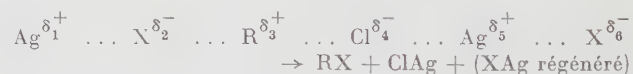
NITRATE D'ARGENT

Les réactions des sels d'argent avec les halogénures organiques ont été étudiées depuis longtemps. Elles furent souvent considérées comme des réactions SN_1 , l'argent jouant un rôle catalytique, particulièrement en phase hétérogène. Burke et Donnan⁽⁸⁾ ne parlent pas d'une action catalytique de l'halogénure d'argent formé. Ils observent seulement qu'en milieu alcoolique absolu et, pour des iodures saturés simples, la réaction, dans son ensemble, peut être considérée comme bimoléculaire, mais que sa vitesse augmente beaucoup plus avec la concentration en nitrate d'argent qu'avec celle en halogénure organique. G. Senter⁽⁹⁾ ⁽¹⁰⁾ étudie l'action des sels d'argent sur les acides et esters α bromés en milieu aqueux ou alcoolique. Il trouve, en milieu aqueux, une forte action catalytique du bromure d'argent sur la réaction et émet l'hypothèse que les ions Ag^+ y jouent un grand rôle. En milieu alcoolique, la catalyse par le bromure d'argent est beaucoup plus faible et la réaction est sensiblement du deuxième ordre. Il conclut en disant que le processus réactionnel doit être une substitution directe du brome par l'argent. La catalyse par le bromure d'argent formé est aussi constatée par Baker⁽¹¹⁾ et particulièrement par l'École Anglaise⁽¹²⁾ qui observe une période d'induction pour les réactions du bromure d'octyle-2 et du chlorure d' α -phényl-éthyle, en milieu hydro-alcoolique, avec l'oxyde d'argent en suspension, le nitrate ou l'acétate d'argent. Ayant constaté que l'addition d'une quantité presque égale de bromure d'argent en suspension à une certaine quantité de nitrate d'argent augmente un peu la vitesse de réaction du bromure d'octyle-2, l'École

Anglaise conclut que le bromure d'argent formé est l'agent essentiel de la réaction et précise que les ions argent, absorbés par le bromure d'argent sont le siège de la réaction, alors autocatalytique, d'où la période d'induction. Prévost⁽¹³⁾, s'appuyant sur des résultats expérimentaux déjà obtenus⁽¹⁾ ⁽¹⁴⁾ ⁽¹⁵⁾, propose ou bien le processus simple :

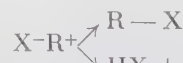


ou bien des push-pull tels que :



ce qui explique les différents ordres supérieurs à 2 observés.

Nous avons constaté dans le mélange hydroacétonique le passage de l'ordre 3 à l'ordre 2⁽¹⁶⁾. G. Hammond et coll.⁽¹⁷⁾ relatent aussi le passage de l'ordre 2 à l'ordre 3 pour la réaction d'iodures d'alcoyle avec le nitrate et le perchlorate d'argent dans l'acétonitrile, mais ne signalent aucun effet autocatalytique, et proposent le mécanisme :



+ oléfine ou combinaison du solvant et de R avec formation d'une paire d'ions $X-R^+$, le troisième ordre découle de la relation :

$$d(Ag^+)/dt = K_3(RI)(Ag^+)(X^-)$$

⁽⁸⁾ K. A. BURKE et F. G. DONNAN, *Journ. chem. Soc.* (London), 1904, **85**, 555.

⁽⁹⁾ G. SENTER, *Journ. chem. Soc.* (London), 1910, **97**, 346.

⁽¹⁰⁾ G. SENTER, *Journ. chem. Soc.* (London), 1911, **99**, 95.

⁽¹¹⁾ J. W. BAKER, *Journ. chem. Soc.* (London), 1934, 987.

⁽¹²⁾ E. D. HUGHES, C. K. INGOLD et S. MASTERMAN, *Journ. chem. Soc.* (London), 1937, 1236.

⁽¹³⁾ Ch. PRÉVOST, *C. R.*, 1953, **236**, 288.

⁽¹⁴⁾ Ch. PRÉVOST et Mlle R. BOYER, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, 782.

⁽¹⁵⁾ ROBERTS, YOUNG et WINSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2157.

⁽¹⁶⁾ J. LANDAIS, *C. R.*, 1954, **238**, 1520.

⁽¹⁷⁾ G. HAMMOND, M. F. HAWTHORNE, J. H. WATERS et B. M. BRAYBILL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 704.

où l'attaque nucléophile de X^- intervient au même titre que celle de Ag^+ ; le deuxième ordre s'interprète par la formation d'un carbocation.

Kornblum et coll. ⁽¹⁸⁾, dans la réaction du nitrite d'argent sur divers halogénures primaires, secondaires, tertiaires, dont certains optiquement actifs ou très encombrés, concluent également à un processus débutant par une attaque de l'argent sur l'halogène assistée d'une action nucléophile de NO_2^- . Au moins avec les halogénures primaires, ils décrivent le processus comme un pull-push où l'halogène serait tiré par l'argent et polariserait la liaison $C-X$, mais où l'assistance de l'anion serait nécessaire pour consommer la réaction.

De toutes ces données bibliographiques, nous pouvons conclure que :

— la catalyse par XAg mentionnée par certains auteurs n'est pas générale, qu'elle dépend essentiellement des conditions expérimentales et qu'il doit être possible de s'en affranchir ;

— l'idée d'une participation nucléophile de l'anion porteur d'argent se précise dans les mémoires récents ;

— les ordres partiels de la réaction n'ont souvent pas été étudiés.

Réaction du nitrate d'argent sur le chlorure de diméthylundécyle en milieu éthylique

Partie expérimentale

Nous avons étudié cette réaction au point de vue cinétique en traçant, à l'aide d'une dizaine de points, les courbes chlorure minéralisé en fonction du temps et en faisant varier, d'un essai à l'autre la concentration des réactifs, la température et la concentration en eau du milieu. La méthode employée pour la détermination de chaque point est celle des essais séparés. Chaque fiole contient un même volume d'alcool plus ou moins hydraté, mesuré au moyen d'une burette au 1/10 de centimètre cube, auquel a été ajouté un volume donné d'une solution titrée de nitrate d'argent. Les essais sont placés dans un thermostat ou un cryostat ⁽¹⁹⁾, dont la température est maintenue constante à moins de 1/10 de degré près. Ces essais sont laissés pendant environ 1/2 heure dans le bain thermostatique afin que l'équilibre de température s'établisse. Au temps t_0 , choisi comme origine, on introduit dans chaque essai, à la pipette, un volume donné d'une solution titrée préparée par pesée du chlorure dans une fiole jaugée qui est ensuite remplie d'alcool. Au temps t on verse dans chaque fiole un mélange de trempe, refroidi, compor-

tant environ 50 cm³ d'éther ordinaire et 100 cm³ d'eau distillée. Le chlorure organique passe dans la phase étherée. Le nitrate d'argent, qui n'a pas réagi, est titré dans la phase aqueuse par la méthode de Charpentier-Volhard.

Des essais en l'absence de nitrate d'argent nous ont montré que l'alkoolyse du chlorure de diméthylundécyle était négligeable pendant la durée de nos mesures aux températures considérées. Les températures de travail étaient 0°, 20° et 25° et pour chacune de ces températures nous avons fait varier les concentrations des réactifs et la concentration en eau du milieu.

Avant d'entrer dans le détail des mesures expérimentales, précisons tout de suite qu'en fonction des facteurs concentration et température, l'ordre de la réaction n'est pas constant. La forme des courbes varie également avec la concentration en nitrate d'argent : d'une courbe à point d'inflexion, pour les faibles concentrations, à une courbe du deuxième ordre pour les concentrations fortes. Entre ces deux cas extrêmes on obtient une figure constituée sensiblement par deux droites successives de pente différente et une courbe du premier ordre dont la forme est très voisine de ces deux droites (fig. 2).

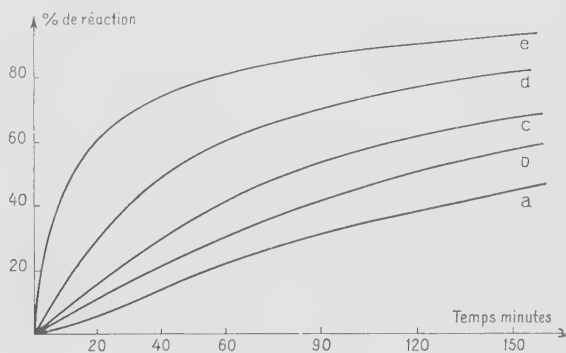


FIG. 2. — Quantités équimoléculaires de RCl et NO_3Ag (20°).

Courbe a : concentration N/100 inflexion.

Courbe b : concentration N/80 premier ordre.

Courbe c : concentration N/60 environ premier ordre.

Courbe d : concentration N/40 pas d'ordre entier.

Courbe e : concentration N/22 deuxième ordre.

Dans beaucoup de cas, les ordres étant fractionnaires ou différents, nous avons employé les vitesses initiales pour comparer les vitesses de la réaction, dans plusieurs conditions. Celles-ci ont été, soit mesurées en prenant la tangente à l'origine des courbes, soit déduites des constantes calculées pour un certain nombre de points.

⁽¹⁸⁾ N. Kornblum, R. A. Smiley, R. K. Blackwood et Don C. Iffland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 6269.

⁽¹⁹⁾ J. Landais et H. Rogel, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, 465.

Passage du premier au deuxième ordre

En milieu alcoolique pur, pour des quantités stœchiométriques de chlorure de diméthylundécyle et de nitrate d'argent, on passe du deuxième ordre au premier ordre par dilution.

A titre d'exemple, le tableau I donne, à 20°, les constantes K_1 et K_2 (*) pour les concentrations N/22, N/27, N/32, N/40, N/60, N/80.

Ce résultat appelle une remarque. En effet, généralement pour une réaction d'ordre 1, les vitesses initiales sont proportionnelles à la concentration, si toutefois la réaction est simple et monomoléculaire. Le nombre d'entités réagissantes apparaît donc ici comme étant 2 et non plus 1.

Si, pour des courbes d'ordre 1, les vitesses sont entre elles comme les carrés des concentrations totales, il n'est plus de même pour les essais faits aux concentrations

TABLEAU I

Temps en minutes	$K_1 \cdot 10^2$					$K_2 \cdot 10^3$			
	Concentration en chacun des réactifs								
	N/27	N/32	N/40	N/60	N/80	N/22	N/27	N/42	N/40
15	0,652	0,415	0,292	0,134	0,092	0,558	0,310	0,156	0,079
30	0,575	0,384	0,295	0,142	0,096	0,538	0,309	0,172	0,089
45	0,441	0,349	0,276	0,145	0,093	0,532	0,308	0,180	0,098
60	0,384	0,326	0,247	0,140	0,096	0,538	0,312	0,192	0,102
90	0,317	0,272	0,226	0,130	0,097	0,538	0,308	0,193	0,099
120		0,238	0,203	0,123	0,096	0,566	0,312	0,198	0,103
150		0,203	0,184		0,094	0,57	0,314		0,116
180					0,094		0,314		0,122
	différent de 1 ^{er} ordre			1 ^{er} ordre env.	1 ^{er} ordre	2 ^e ordre	différent de 2 ^e ordre		

Les constantes calculées pour le premier ordre pour la concentration N/22 et celles calculées pour le deuxième ordre pour les concentrations N/60 et N/80 varient encore plus que celles figurant sur le tableau.

Pour des essais à 0° et pour des concentrations de N/16, N/22, N/27, N/32, N/40, on observe le même changement d'ordre. Les constantes moyennes à 0° sont :

Concentrations :

$$\frac{N/16}{K_2=0,204 \cdot 10^{-4}} \quad \frac{N/22}{K_1=0,88 \cdot 10^{-4}} \quad \frac{N/27}{K_1=0,61 \cdot 10^{-4}} \quad \frac{N/32}{K_1=0,44^{-4}}$$

Il en est de même pour les essais à 25°. Dans l'un et l'autre cas, les courbes auxquelles le calcul attribue sensiblement un ordre 1, peuvent comporter des parties linéaires comme il a été signalé plus haut.

Ordre et rapports des vitesses initiales

Pour les courbes d'ordre 1, les vitesses initiales sont entre elles sensiblement comme les carrés des concentrations totales comme le montre le tableau II établi pour une température de 0°.

TABLEAU II

Concentrations	Vitesses initiales relatives	Carrés des concentrations Vitesses initiales
N/40	3	21
N/32	5	20,4
N/27	6,5	20,6
N/22	9,5	21,7

de N/22 et N/16. On passe, en effet, de l'ordre 1 à l'ordre 2. Le rapport des cubes des deux concentrations est 3,8, alors que celui de leur carré est 1,9, tandis que celui des vitesses initiales est voisin de 4. Ici, les vitesses initiales ne sont donc plus entre elles comme les carrés des concentrations, mais très proches de leur cube.

A 20°, le phénomène est le même. Par exemple, pour des essais à N/22 et N/27, donnant des courbes du deuxième ordre, le rapport des cubes des concentrations est 1,84 et celui des vitesses initiales, calculé à partir du tableau I, est 1,845, et pour des essais

(*) Ici et dans toute la suite de notre exposé K_1 est une constante calculée pour le premier ordre; K_2 une constante calculée pour le deuxième ordre :

K_1 en sec^{-1}
 K_2 en $\text{sec}^{-1} \cdot \text{mol g}^{-1}/\text{litre}$.

à N/60 et à N/80, donnant des courbes du premier ordre, le rapport des carrés des concentrations est 1,7, celui des vitesses initiales environ 1,6, et celui du cube des concentrations 2,4.

Ordres partiels

Les phénomènes décrits ci-dessus nous ont conduit à étudier les ordres partiels de la réaction. Pour une même concentration en nitrate d'argent, les vitesses initiales sont proportionnelles aux concentrations en chlorure de diméthylundécyle, pour toute la gamme de concentrations utilisées.

Une série d'essais à concentration constante N/100 en chlorure de diméthylundécyle, et à concentrations variables, N/200, N/100, N/50, N/33,3, N/25, N/20, N/15, en nitrate d'argent, nous a montré que si les vitesses initiales comparées de deux essais sont proportionnelles à la concentration en nitrate d'argent, dans un petit domaine, celui des faibles concentrations en sel d'argent ($C \leq N/80$), pour tout le reste de la gamme étudiée, les vitesses initiales des courbes sont, entre elles, comme les carrés des concentrations en nitrate d'argent, ainsi que le montre le tableau III.

TABLEAU III

Concentrations en NO_3Ag	N/100	N/50	N/33,3	N/25	N/20	N/15
Carrés des concentrations en NO_3Ag , N/100 étant pris pour unité	1	4	9	16	25	36
Vitesses initiales, la première étant prise pour unité	1	4	8	17	27	35

Compte tenu de l'imprécision sur la mesure des tangentes à l'origine, l'accord est satisfaisant. Notons que pour les concentrations en nitrate d'argent inférieures à N/50, la courbe présente un point d'inflexion.

En ajoutant de l'eau, même en faible quantité, aux essais donnant des courbes du premier ordre on obtient des courbes du second ordre, les vitesses à l'origine étant augmentées, tandis que, par addition d'eau aux essais donnant des courbes du deuxième ordre, celui-ci est conservé. Ainsi, à 0° et pour la concentration N/22, le milieu alcoolique absolu donne une courbe du premier ordre dont la constante donnée plus haut ne varie que de moins de 2 p. 100 dans le temps. Par addition d'eau, on obtient les constantes, calculées pour l'ordre 2, qui figurent dans le tableau IV.

TABLEAU IV

P. 100 d'eau	4,55	9,1	13,7
Temps en minutes :			
10	0,659	0,946	1,13
20	0,667	0,946	1,13
30	0,651	0,958	1,13
40	0,674	0,946	1,12
50	0,696	0,931	1,12
60	0,696	0,909	1,11
90	0,695	0,886	1,09
120	0,696	0,893	1,09
150	0,689		1,13

Pour des concentrations plus faibles N/32, l'ordre passe sensiblement de 1 à 2 par adjonction de 1/32 d'eau. De même à 20°, pour une concentration de N/80 en chacun des réactifs, l'ordre passe sensiblement de 1 à 2 par addition d'eau, comme le montre le tableau V.

TABLEAU V

P. 100 d'eau	$K_1 \cdot 10^3$	$K_2 \cdot 10^3$		
	0	2,50	5	12,5
Temps en minutes :				
15	0,921	2,06	2,27	3,68
30	0,92	2,06	2,25	3,62
45	0,993	1,99	2,12	3,64
60	0,95	1,96	2,12	3,55
90	0,97	1,97	2,06	3,85
120	0,96	1,96	2,04	

Par augmentation de température en milieu anhydre, on passe de l'ordre 1 à l'ordre 2. Il en est ainsi, par exemple, entre les températures de 0° et 20° et pour une concentration N/22. Notons que les vitesses initiales sont dans un rapport voisin de 30. Le même phénomène se produit entre 0° et 25° pour la concentration N/32, etc.

De ces données se dégagent les conclusions expérimentales suivantes :

1° En milieu alcoolique pur, pour une température donnée et pour des quantités équimoléculaires de réactifs, l'ordre passe de 2 à 1 par dilution, et ceci pour toutes les températures étudiées. Pour chaque température, quatre zones sont à distinguer : celle des fortes concentrations pour lesquelles on obtient l'ordre 2, une zone intermédiaire dans laquelle l'ordre est fractionnaire, une zone de faibles concentrations où il est un, et celle des très faibles concentrations où les courbes présentent un point d'inflexion.

2° Pour chaque température étudiée en milieu anhy-

dre et pour des quantités équimoléculaires des réactifs, les vitesses initiales des courbes du premier ordre sont, entre elles, comme les carrés des concentrations et ces mêmes vitesses pour des courbes du deuxième ordre sont, entre elles, comme les cubes des concentrations.

3° L'ordre partiel de la réaction est toujours sensiblement égal à un par rapport au chlorure ; par rapport au nitrate d'argent, il est voisin de 1 pour les faibles concentrations et de 2 pour les fortes concentrations en sel d'argent.

4° L'addition au milieu d'une quantité d'eau suffisante, mais relativement faible, fait passer l'ordre de 1 à 2, et les vitesses initiales sont sensiblement proportionnelles au carré des concentrations. L'addition d'eau à un essai donnant un ordre 2, maintient cet ordre.

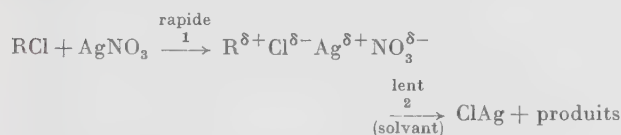
5° En milieu anhydre, une augmentation suffisante de température fait passer l'ordre de 1 à 2.

Partie théorique

Il ressort donc, de cette étude, cinq points essentiels qui nous ont permis de postuler un schéma réactionnel paraissant rendre compte de tous les phénomènes observés.

1° Aux faibles concentrations, en milieu anhydre, les ordres partiels sont 1 en chlorure et 1 en nitrate d'argent, tandis que la courbe chlore minéralisé en fonction du temps présente un point d'inflexion, ou appartient sensiblement au premier ordre. Il est très vraisemblable que nous ayons affaire là à deux réactions consécutives dont la première serait bimoléculaire et la deuxième monomoléculaire.

Le schéma :



peut les symboliser (*).

Chien ⁽²⁰⁾ a traité mathématiquement le cas :

$2\text{A} \xrightarrow{\text{K}_2} \text{B} \xrightarrow{\text{K}_1} \text{C}$, K_2 étant une constante du deuxième ordre, K_1 une constante du premier ordre, il trouve pour C, en fonction du temps, une expression :

$$\text{C} = \frac{a_0}{2} [1 - e^{-\text{K}(\tau-1)} - \text{K}e^{-\text{K}\tau} \{ \text{Ei}(\text{K}\tau) - \text{Ei}(\text{K}) \}]$$

où :

$$\tau = 1 + a_0\text{K}_2t$$

$$\text{K} = \frac{\text{K}_1}{a_0\text{K}_2}$$

contenant des fonctions de Bessel. Il donne la forme de la courbe $\text{C} = f(t)$. Dans le cas général, c'est une courbe

à point d'inflexion semblable à celle que nous observons.

Si $a_0\text{K}_2$ augmente, C tend vers $\frac{a_0}{2} (1 - e^{-\text{K}_1t})$, c'est-à-dire vers une courbe du premier ordre. C'est encore ce que nous observons par augmentation de a_0 . Il s'agirait donc de la formation d'un complexe par attaque électrophile du chlore par l'argent, puis destruction du complexe par le milieu alcoolique.

Comme nous l'avons vu, divers auteurs prétendent avoir observé, dans certaines conditions, un effet catalytique de l'halogénure d'argent en suspension sur la réaction. Nous avons mis à réagir en milieu alcoolique anhydre dix parties de chlorure de diméthylundécyle pour une de nitrate d'argent ; la réaction s'arrête dès que le nitrate a entièrement disparu. Dans les conditions où nous avons opéré, le chlorure d'argent reste longtemps en suspension et si son action catalytique s'exerçait ici, nous devrions l'observer. Dès que la réaction a atteint 10 p. 100, il ne se produit plus que la lente alcoolise du chlorure organique à la même vitesse que sans chlorure d'argent ; elle est sans commune mesure avec la vitesse de la réaction en présence de nitrate d'argent.

D'après l'École Anglaise ⁽¹²⁾, c'est l'ion Ag^+ absorbé par l'halogénure d'argent en suspension qui serait l'agent principal de la réaction. Il fallait compléter l'essai précédent par un second qui nous place dans des conditions telles que le nitrate d'argent existe en présence de chlorure d'argent en suspension et où la catalyse a le plus de chance d'être opérante, c'est-à-dire dans le cas où la courbe chlore minéralisé en fonction du temps présente un léger point d'inflexion. Nous avons refait notre essai à N/50 en quantités stœchiométriques de nitrate d'argent et de chlorure de diméthylundécyle en présence d'une certaine quantité de chlorure d'argent à l'origine. Nous avons fait réagir onze parties de nitrate d'argent avec, successivement, une, puis dix parties de chlorure, l'introduction des dix parties de chlorure n'étant faite qu'après réaction totale de la première. Nous nous trouvons donc, pour la deuxième partie de cette expérience, exactement dans les mêmes conditions que dans notre essai antérieur. Nous avons seulement ajouté un dixième de chlorure d'argent en suspension dans le milieu. Dans les limites de l'erreur expérimentale, la courbe obtenue est semblable à celle tracée en l'absence de chlorure d'argent à l'origine. L'action du chlorure d'argent est donc nulle ou négligeable dans notre cas, comme Prévost l'avait d'ailleurs déjà montré ⁽¹⁴⁾.

2° Plaçons-nous maintenant dans le cas où la réaction est du deuxième ordre par rapport à la concentration totale et où l'ordre partiel par rapport au nitrate d'ar-

(*) Ici, et dans la suite de cet exposé, les notations $\delta +$ et $\delta -$ indiquent des charges partielles, précisant seulement leurs signes, mais n'impliquant nullement des valeurs égales des différents δ .

(20) J. CHIEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 2256.

gent est deux. Supposons que la réaction débute toujours par la formation de $R^{\delta+}Cl^{\delta-}Ag^{\delta+}NO_3^{\delta-}$. Si un processus plus rapide que l'alcoolyse de ce complexe vient à la concurrencer, la réaction se poursuivra par ce processus. Admettons que le nitrate d'argent puisse former avec $R^{\delta+}Cl^{\delta-}Ag^{\delta+}NO_3^{\delta-}$ un autre complexe :



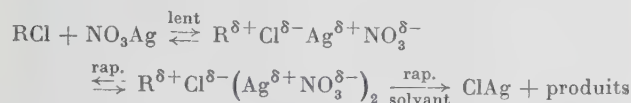
plus la concentration sera élevée, plus cette action sera importante. En effet, RCl et NO_3Ag étant en quantités stœchiométriques, la vitesse de formation de :



est proportionnelle à la deuxième puissance de la concentration totale, tandis que sa vitesse d'alcoolyse est proportionnelle à sa propre concentration. La quantité de $R^{\delta+}Cl^{\delta-}Ag^{\delta+}NO_3^{\delta-}$ présent dans le milieu, à un temps donné, va donc augmenter avec la concentration des réactifs. Comme le nitrate est lui-même plus concentré, les chances de formation de $R^{\delta+}Cl^{\delta-}Ag^{\delta+}NO_3^{\delta-}$ sont augmentées par la concentration et :



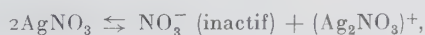
se formera plus vite que $R^{\delta+}Cl^{\delta-}Ag^{\delta+}NO_3^{\delta-}$ ne subira l'alcoolyse. Ce deuxième complexe, moins stable que le premier, subira une alcoolyse rapide, d'où le processus :



pour lequel la vitesse initiale est proportionnelle à la deuxième puissance de la concentration en nitrate d'argent et à la première puissance de la concentration en chlorure. L'ordre des courbes est 2 puisque 1 NO_3Ag est recyclé.

L'ion NO_3^- n'intervient vraisemblablement pas dans la réaction. Prévost ⁽¹⁴⁾ avait déjà montré par addition de NO_3H ou de NO_3Na au milieu, que NO_3^- ne modifiait pas la cinétique de la réaction ; de plus, si NO_3^- intervenait en tant que particule nucléophile, nous aurions pour l'ordre global un troisième ordre et non un deuxième.

Au lieu de $R^{\delta+}Cl^{\delta-}(Ag^{\delta+}NO_3^{\delta-})_2$, on peut aussi envisager $R^{\delta+}Cl^{\delta-}(Ag_2^{\delta+}NO_3^{\delta-})^{\delta+}$, ce qui ne change rien à la suite du raisonnement.



d'où deuxième ordre en NO_3Ag .

3° L'addition d'eau augmente la vitesse des essais donnant le premier ordre. Supposons que ces réactions aient lieu suivant le premier processus. A ce moment,

l'addition d'eau augmente la vitesse de solvolysse du complexe $R^{\delta+}Cl^{\delta-}Ag^{\delta+}NO_3^{\delta-}$ et la phase deux devient la phase rapide de la réaction. C'est donc la formation du complexe $R^{\delta+}Cl^{\delta-}Ag^{\delta+}NO_3^{\delta-}$ qui devient la phase lente ; on comprend, dès lors, que la réaction globale soit du deuxième ordre. Si cette hypothèse est exacte : 1° l'addition de quantités croissantes d'eau doit augmenter de moins en moins la vitesse ; c'est ce que l'on observe. Pour l'adjonction de 0, 1, 2, 3 cm^3 d'eau, dans un volume total de 22 cm^3 , les vitesses initiales sont, entre elles, comme 5, 10, 13, 15 : 2° la vitesse doit être proportionnelle à $(RCl)(NO_3Ag)$; or, en doublant la concentration, la vitesse est multipliée par 4.

Le mécanisme de la réaction que nous venons d'étudier, pour les conditions où nous nous sommes placés, peut donc se résumer comme suit :

1° Attaque de $Ag^{\delta+}$ sur le chlore pour former un complexe $R^{\delta+}Cl^{\delta-}Ag^{\delta+}NO_3^{\delta-}$.

2° Ce complexe peut ensuite évoluer suivant deux directions :

a) alcoolyse par le milieu, phase lente en milieu anhydre, rapide en milieu hydraté ;

b) participation d'un deuxième $AgNO_3$ pour donner $R^{\delta+}Cl^{\delta-}(Ag^{\delta+}NO_3^{\delta-})_2$ qui subit ensuite une alcoolyse rapide.

Le premier cas donnera une réaction du premier ou du second ordre suivant le milieu, le deuxième cas engendrera une réaction du second ordre.

Notons que les différentes constantes de vitesses ne doivent pas être très éloignées les unes des autres.

Il va sans dire que ces deux cas représentent des cas limites et que nous aurons, le plus souvent, des réactions où participent à la fois l'un et l'autre processus. La plupart de nos courbes n'ont en effet pas d'ordre entier.

Le mécanisme global proposé peut aussi expliquer l'évolution de la forme des courbes avec l'augmentation de la concentration en sel d'argent. Le point d'inflexion observé peut s'expliquer comme nous l'avons déjà mentionné pour les deux réactions successives $2A \rightarrow B \rightarrow C$. Au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en nitrate d'argent, le même processus tend à donner un premier ordre comme nous l'avons vu plus haut. Les parties droites observées s'expliqueraient comme étant le moyen terme entre les courbes en S et les courbes convexes normales. Nous avons essayé, pour le mécanisme $A \xrightarrow{K_2} B \xrightarrow{K_1} C$, assez voisin du nôtre, de calculer les courbes qui seraient formées de deux droites. Pour des valeurs de K telles que $10 < K_2/K_1 < 100$, on se rapproche de la figure proposée, mais on passe directement d'une courbe concave à une courbe convexe qui encadre la droite à 1 ou 2 p. 100 près. D'autre part, la participation du processus 2 commence certainement pour des concentrations assez faibles (voir les ordres partiels). Dès lors, la courbe que nous observons serait une résultante des deux processus 1 et 2, avec une faible

participation de 2, celle-ci étant relativement forte en début de réaction et décroissant de plus en plus au cours du temps. Cette dualité peut expliquer, par addition

de la partie légèrement concave de la courbe en S à la petite participation décroissante du processus 2, la quasi-linéarité observée.

CHAPITRE III

ACÉTOLYSE ET SOLVOLYSE DES CHLORURES DE DIMÉTHYLHEPTYLE ET DE TERTIOBUTYLE

Partie expérimentale

1^o Étude cinétique. — La technique employée pour ces essais est voisine de celle qui nous a permis d'étudier la réaction du chlorure de diméthylundécyle avec le nitrate d'argent. Nous avons tracé, par points, les courbes donnant la quantité de chlore minéralisé en fonction du temps. La méthode suivie est celle des essais séparés. Pour les faibles concentrations (N/50 à N/100), nous avons employé comme vases réactionnels des bouteilles canettes d'un volume total approximatif de 60 cm³ et pour les essais en milieu concentré, soit des ampoules scellées en verre ordinaire, soit des tubes à essai en quartz (tertiobutyle) fermés par de bons bouchons de liège, d'une capacité très peu supérieure au volume de nos échantillons. Il nous est apparu que, pour le chlorure de tertio-butyle les parois des vases réactionnels pouvaient jouer un certain rôle, en milieu anhydre au moins. En effet, les essais conduits dans des ampoules en verre ordinaire et surtout en verre pyrex, donnent souvent des résultats dont la reproductibilité est médiocre, au moins en milieu anhydre. Les mêmes expériences, effectuées dans des tubes en quartz, sont reproductibles avec la précision la meilleure que nous permet le reste de notre appareillage (mieux que 1 p. 100). Chaque bouteille canette est remplie à la burette d'un même volume du milieu réactionnel : acide acétique, mélange eau-acide acétique de composition préalablement fixée, solution d'acétate de sodium dans l'acide acétique, préparée elle-même dans une fiole jaugée contenant un poids donné d'acétate de sodium. La bouteille ainsi remplie est mise dans un thermostat au 1/10 de degré et abandonnée au moins une 1/2 heure afin que l'équilibre de température s'établisse. Au temps t_0 , $t_0 + 1^{mn}$, $t_0 + n^{mn}$, on introduit, à la pipette, un même volume d'une solution du chlorure organique soumis à l'expérimentation. Le chlorure a été pesé dans

une fiole jaugée qui est ensuite remplie jusqu'au trait de repère avec le solvant désiré. Au temps t , $t + 1$, $t + n$, chaque échantillon est versé dans un mélange de trempe composé d'environ 100 cm³ d'eau et 100 cm³ d'éther qui provoque la démixion des réactifs. On ajoute, à la pipette, une quantité de nitrate d'argent équivalente à la quantité totale de chlore contenue dans le chlorure de chaque échantillon et on dose le nitrate restant, équivalent à la quantité de chlore non minéralisé, par potentiométrie, à l'aide d'une solution de chlorure de sodium titrée N/50. La méthode employée est une méthode électrométrique classique. On oppose à la cellule formée par la solution à titrer, une électrode d'argent et une électrode au calomel, à une tension constante réglée à l'aide d'un étalon Weston et d'une boîte de résistance.

Dans la technique des ampoules ou des tubes, chaque échantillon est rempli à la température ordinaire et contient un même volume de la solution désirée, préalablement préparée comme plus haut, à laquelle on ajoute, à la pipette, un volume donné d'une solution de chlorure préparée dans une fiole jaugée, comme précédemment. Au temps t_0 , les échantillons qui ont été scellés sont immergés dans un thermostat maintenu à la température désirée. Au temps t , chaque échantillon est brisé ou versé dans un mélange de trempe eau-éther, puis dosé par potentiométrie. Comme les tubes ou ampoules contiennent au plus 10 cm³ de solution, leur temps de chauffe par l'eau du thermostat peut être négligé, au moins pour les points pour lesquels $t - t_0$ est supérieur à 5 minutes. Dans chaque cas, la phase vapeur est rendue négligeable par l'emploi de vases réactionnels de volume très peu supérieur à celui de la solution (environ 1/10). Nous avons également contrôlé l'absence de pertes systématiques de chlorures organiques par nos systèmes de fermeture, en dosant la totalité du chlore de quelques échantillons, au bout d'un temps supérieur à celui de nos plus longs essais.

Acétolyse du chlorure de diméthylheptyle

Au cours de cette étude, nous avons travaillé principalement aux deux températures de 50° et 65°. Pour chaque température, nous avons suivi l'acétolyse du chlorure de diméthylheptyle en milieu anhydre et en présence de quantités croissantes d'eau. Dans chaque cas, nous avons étudié l'influence de diverses concentrations d'acétate de sodium, d'acide trifluoroacétique... sur la cinétique de la réaction.

Étude en milieu anhydre à 65°. — En milieu acétique glacial, sans acétate de sodium, nous avons travaillé à des concentrations allant de N/100 à N/6; dans tous les cas la réaction est limitée, phénomène déjà observé ⁽²¹⁾ ⁽²²⁾ ⁽²³⁾ ⁽²⁴⁾ pour des valeurs de, par exemple, 9 p. 100 pour N/6, 12 p. 100 pour N/10 et 25 p. 100 pour N/100. La vitesse initiale de la réaction est sensiblement la même quelle que soit la concentration. Les valeurs des constantes, en supposant la réaction directe du premier ordre et calculées par la formule (1), sont :

$$\left. \begin{array}{l} 10 \text{ mn } 1,06 \cdot 10^{-4} \\ 20 \text{ mn } 1,06 \\ 30 \text{ mn } 1,08 \\ 40 \text{ mn } 1,08 \end{array} \right\} 1,07 \cdot 10^{-4} \left(K_1 = \frac{x_e}{at} \cdot n \frac{x_e}{x_e - x} \right) \quad (1)$$

Nous prenons, comme valeur, celle donnée pour l'essai à N/100 car, pour les autres concentrations, la réaction est si vite équilibrée que l'erreur serait considérable. L'addition de faibles quantités d'acétate de sodium diminue nettement la vitesse initiale de la réaction.

TABLEAU VI

Temps minutes	K. 10 ⁴			
	Concentration en acétate de sodium			
	N/500	N/50	N/5	N
17	0,75 (*)	0,93	1,13	2,39
30		0,95	1,13	2,38
45		0,93	1,14	2,41
60			1,15	2,40
90			1,11	2,36
120			1,11	2,38
150				2,36
		≠ 0,94	≠ 1,13	≠ 2,38

(*) Valeur déduite de celle de la tangente à l'origine.

Pour une concentration N/100 en chlorure de diméthylheptyle et N/500 en acétate, les vitesses initiales sont dans un rapport de 7 à 5. Il n'est pas possible de calculer, au cours du temps, une constante de vitesse simple pour cet essai, la courbe présentant un léger point d'inflexion pour environ 10 p. 100 de réaction. En augmentant la concentration en acétate de sodium, la vitesse croît légèrement. Ainsi, pour des concentrations de N/100 en chlorure et respectivement N/500, N/50, N/5 et N en acétate de sodium, les constantes du premier ordre sont données par le tableau VI.

En partant d'une concentration nulle en acétate de sodium, la vitesse initiale de la réaction passe donc par un minimum pour les très faibles quantités d'acétate, puis augmente lentement, ensuite, d'une façon sensiblement linéaire avec la concentration en acétate. En milieu concentré en chlorure organique, pour des solutions N/6 en chlorure et des concentrations N/6, N/3 et N en acétate de sodium, les constantes sont respectivement :

TABLEAU VII

Temps minutes	K. 10 ⁴		
	Concentration en acétate de sodium		
	N/6	N/3	N
15	0,920	0,94	1,26
30	0,996	0,97	1,30
45	1,01	1,07	1,38
60	0,87	1,15	1,56
90	0,85	1,28	1,49
120	0,85	1,27	1,20
150	0,88	1,17	
	RCl $\frac{N}{6}$		

Les fortes concentrations en acétate de sodium n'ont donc qu'un effet réduit sur la vitesse de la réaction. Sur les courbes en milieu concentré en chlorure, nous observons une partie sensiblement rectiligne qui part de l'origine pour atteindre le maximum, puis la courbe s'incurve pour être suivie par une seconde partie à peu près rectiligne. Il est bien difficile de comparer les constantes, étant donné que certaines varient jusqu'à plus de 20 p. 100 de leur valeur.

La pyridine accélère aussi la réaction. Pour des con-

⁽²¹⁾ J. STEIGMAN et L. P. HAMMETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 2536.

⁽²²⁾ E. GRUNWALD et S. WINSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 846.

⁽²³⁾ J. D. ROBERTS, W. G. YOUNG et S. WINSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2157.

⁽²⁴⁾ G. BARBIERI et D. GARILLI, *Gazz. chim. Ital.*, 1956, 56.

centrations de N/100 en chlorure de diméthylheptyle, les constantes du premier ordre données sur le tableau VIII sont, respectivement, pour 2 et 5 p. 100 de pyridine :

TABLEAU VIII

P. 100 pyridine	Temps minutes					
	15	30	45	60	90	120
2	1,45	1,46	1,44	1,42	1,40	1,38
5	1,98	1,97	1,95	1,95	1,95	1,97

Milieu anhydre 50°. — A 50°, l'allure du phénomène est la même. Le rapport des vitesses initiales pour des essais N/100, sans acétate de sodium, et avec une quantité stœchiométrique d'acétate, est sensiblement 0,65. La courbe donnée par l'essai comportant de l'acétate présente un léger point d'inflexion.

Pour des concentrations de 0, N/50, N/10 et N en acétate de sodium et N/100 en chlorure de diméthylheptyle, les constantes du premier ordre sont données par le tableau IX :

TABLEAU IX

K. 10⁴.

Temps minutes	Concentrations en acétate de sodium			
	0	N/50	N/10	N
30	0,20 (*)	0,139	0,186	0,418
60		0,141	0,192	0,415
90		0,137	0,189	0,411
120		0,141	0,185	0,411
180			0,183	0,399
240			0,181	0,403
360			0,179	0,395
480			0,181	0,401
Valeur moyenne :		0,140	0,184	0,407

(*) Valeur moyenne calculée pour la réaction équilibrée.

L'adjonction d'acide trifluoracétique (acide beaucoup plus fort que l'acide acétique, mais ayant sensiblement la même constante diélectrique) ou de trifluoracétate de sodium, augmente la vitesse de la réaction. Les essais ont été effectués aux concentrations de N/100

et N/10 en chlorure. Pour une concentration de N/100 en chlorure de diméthylheptyle et 2 p. 100 en volume d'acide trifluoracétique, la vitesse à l'origine de la réaction augmente, mais une quantité équimoléculaire d'acétate de sodium par rapport au chlorure ne diminue plus la vitesse initiale de la réaction, alors qu'elle la divise presque par deux en milieu acétique pur. Pour une concentration de N/10 en chlorure, l'adjonction de 10 p. 100 d'acide trifluoracétique augmente la vitesse initiale dans le rapport de 1 à 3. Comme en milieu dilué, l'addition de quantités équimoléculaires d'acétate de sodium par rapport au chlorure ne modifie pas la vitesse à l'origine. Pour la même concentration N/10 en chlorure, mais avec 2,5 p. 100 d'acide trifluoracétique, l'augmentation de vitesse est faible, et l'adjonction d'acétate en quantité équimoléculaire, par rapport à l'acide trifluoracétique la diminue très légèrement.

Étude en milieu hydraté à 65°. — En l'absence d'acétate de sodium, la vitesse initiale de l'acétolyse du chlorure de diméthylheptyle est rapidement croissante en fonction de la quantité d'eau. Pour une concentration de N/100 en chlorure et, avec respectivement, 0 p. 100, 0,2 p. 100, 1 p. 100, 2 p. 100, 3 p. 100, 5 p. 100, 7 p. 100, 10 p. 100, 15 p. 100 d'eau, les constantes calculées d'après le diagramme $V_i = f([H_2O])$ sont :

P. 100 d'eau . . .	0	0,2	1	2	5	7	10	15
K. 10 ⁴	1,02	1,15	1,57	2,30	5,37	7,79	11,8	19,3

Avec des quantités croissantes d'acétate de sodium on obtient pour 3 p. 100 d'eau, d'abord une diminution de la vitesse initiale, puis une lente augmentation. Ainsi, pour des concentrations en acétate de sodium de 0, N/1 000, N/100, N/10, les vitesses initiales sont respectivement comme 15, 7, 10 et 11. Il est difficile, ici encore, de calculer toutes les constantes car, pour la valeur N/1 000, la courbe présente un léger point d'inflexion. Pour 7 p. 100 d'eau, le minimum a disparu ; on observe seulement un léger accroissement de la vitesse pour des grosses quantités d'acétate de sodium. Ainsi, pour dix fois la quantité équimoléculaire, la vitesse à l'origine augmente de 10 p. 100 environ.

Étude en milieu hydraté à 50°. — Les constantes, calculées pour le premier ordre, des essais faits à la concentration de N/100 en chlorure et, pour des quantités d'eau de : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 15 dans l'acide acétique exempt d'acétate, sont respectivement :

P. 100 eau . . .	0	1	2	3	4	5	6	8	10	12,5	15
K. 10 ⁴	0,2	0,23	0,305	0,440	0,620	0,850	1,14	1,88	2,88	4,50	6,45

Ces valeurs ont été déduites du diagramme :

$$K_1 = f([H_2O])$$

lui-même construit à partir de la valeur moyenne des constantes de chaque courbe donnant la quantité de chlore minéralisé en fonction du temps.

Le tableau X donne les constantes des premières mesures au cours du temps pour chacune des concentrations en eau employées.

TABLEAU X

 $K_1 \cdot 10^4$.

Temps minutes	30	60	90	120	Valeurs extrapolées
p. 100 eau					
0		0,2(*)			
1	0,23	0,22	0,19	0,18	0,24
2	0,307	0,296	0,299	0,291	0,308
3	0,483	0,437	0,434		0,490
4	0,641	0,671	0,606	0,57	
5	0,844	0,833	0,829		0,850
6	1,15	1,07	1,06	0,96	1,18
8	1,85	1,72	1,67	1,63	1,87
10	2,87	2,84	2,82	2,70	2,88
12,5	4,49	4,49	4,41	4,30	4,50
15	6,41	6,26	6,10	6,14	6,45

(*) Valeur déduite de celle de la tangente à l'origine.

Pour 10 p. 100 d'eau, les faibles quantités d'acétate ne provoquent plus de diminution de vitesse, celle-ci croît faiblement avec la concentration en acétate et paraît tendre vers une limite comme le montre le tableau XI :

TABLEAU XI

 $K_1 \cdot 10^4$.

Concentration en acétate	N/2	N/5	N/10	N/25	N/100	N/200	N/1 000	N/100 en acétate N/100 en ClNa
Temps minutes								
10	3,61	3,45	3,30	2,99	2,92	2,86	2,84	2,95
20	3,65	3,45	3,34	3,03	2,96	2,89	2,84	2,95
30	3,71	3,51	3,37	3,07	2,97	2,97	2,79	2,95
45	3,76	3,49	3,39	3,03	3,03	2,91	2,80	2,92
60	3,72	3,42	3,34	2,99	2,99			2,88
90	3,64	3,39		2,95	2,94			2,72

Remarquons que chaque constante passe par un faible maximum que la présence de chlorure de sodium, à l'origine, fait disparaître.

Acétolyse du chlorure de tertibutyle

Étude en milieu anhydre à 65°. — Qualitativement, l'allure des phénomènes est à peu près la même qu'avec le chlorure de diméthylheptyle ; quantitativement, les choses sont nettement différentes.

Dans l'acide acétique glacial seul, la vitesse initiale de la réaction est la même, quelle que soit la concentration en chlorure ; elle est dans le rapport de 8 à 5

avec celle du chlorure de diméthylheptyle et plafonne plus bas (6 p. 100 de réaction pour une concentration de N/20). En solution N/10, l'addition d'une quantité stœchiométrique d'acétate de sodium divise par 4 la vitesse initiale dans l'acide seul. En solution N/100, en chlorure, et N/10 en acétate, la courbe est sensiblement la même que dans le cas précédent. La réaction

TABLEAU XII

 $K \cdot 10^4$

Concentration en acétate de sodium	Temps minutes							
	10	20	30	45	60	90	120	150
0	1,7 (*)							
N/20	0,422	0,422	0,434	0,426	0,422	0,418	0,418	0,418
N/2	0,691	0,691	0,690	0,729	0,729	0,730	0,645	0,660
N	1,28	1,18	1,16	1,02	0,94			

(*) Valeur déduite de celle de la tangente à l'origine.

est ensuite accélérée par l'acétate de sodium, comme l'indique le tableau XII pour des solutions N/20 en chlorure, et N/20, N/2 et N en acétate.

L'addition de chlorure de sodium diminue considérablement la vitesse initiale en l'absence d'acétate de sodium, sans changer la valeur de l'équilibre. Pour une quantité moléculaire, 20 p. 100 de la quantité de chlorure organique, la vitesse initiale est divisée par 15. Aux concentrations étudiées, en présence d'acétate de sodium, l'addition de chlorure de sodium ne modifie pas sensiblement le cours de la réaction.

Étude en milieu hydraté. — A 65°, pour des concentrations de 0 p. 100, 2 p. 100, 4 p. 100, 7 p. 100, 10 p. 100, 15 p. 100 d'eau en l'absence d'acétate de sodium, l'augmentation de vitesse ne commence guère qu'à partir de 3 p. 100, mais est ensuite rapide. Nous avons essayé de calculer les constantes par la formule (1) pour les courbes qui plafonnent et, pour le premier

ordre, pour les fortes concentrations en eau. Celles-ci décroissent très vite, pour certaines, de plus de 50 p. 100 de leur valeur. Le tableau XIII donne leurs valeurs, pour les premiers points de chaque courbe et leurs extrapolations à l'origine.

Les valeurs extrapolées à l'origine nous ont permis de tracer le diagramme $K_1 = f([H_2O])$ duquel nous avons tiré les constantes pour les différentes concentrations en eau, soit :

o/o eau	0	2	4	7	10	15
$K_1 \cdot 10^4$	1,7	1,75	2,50	4,50	8,00	19,00

A 50°, le tableau XIV donne les valeurs des constantes pour les différents essais correspondant à chaque concentration en eau et leur extrapolation à l'origine.

Le diagramme $K_1 = f([H_2O])$, construit à partir de ces valeurs extrapolées donne, pour les différentes constantes :

TABLEAU XIII

 $K_1 \cdot 10^4$.

Temps minutes	5	10	20	30	45	60	Valeurs extrapolées
o/o eau							
0							1,7 (*)
2		1,73	1,72	1,76			(**)
4	2,82	2,68	2,38	2,03	1,55	1,28	2,96
7	4,35	3,99	3,94	3,4	2,96	2,69	4,50
10	7,70	7,25	7,03	6,68	5,89	5,26	8,00
15	17,0	15,7	13,8	12,8	11,5		19

(*) Valeur déduite de celle de la tangente à l'origine.
(**) Valeur calculée par la formule $K = \frac{X}{at} \ln \frac{X_e}{X_e - X}$.

o/o eau	0	2	4	7	10	15
$K_1 \cdot 10^4$	0,35	0,4	0,555	1,07	1,94	4,34

Étude en milieu eau-dioxanne et eau-acétone. — Comme nous le verrons dans la partie théorique, nous avons été amenés, pour les comparer avec les résultats de l'acétolyse, à étudier la solvolysé des chlorures de diméthylheptyle et de tertiobutyle dans des mélanges d'eau et d'acétone ou de dioxanne. Nous avons suivi la solvolysé du chlorure de diméthylheptyle à 65°. Le

TABLEAU XIV

 $K_1 \cdot 10^4$.

Temps minutes	10	15	20	30	45	60	90	120	Valeurs extrapolées
p. 100 eau									
0									0,35 (*)
4				0,461		0,461	0,367	0,345	0,555
7		1,02		0,87		0,768	0,71	0,666	1,08
10		1,74		1,59	1,51	1,45	1,35	1,29	1,93
15	3,84		3,45	3,31	3,2	3,17	3,08		4,34

(*) Valeur déduite de celle de la tangente à l'origine.

tableau XV donne les valeurs des constantes, calculées pour le premier ordre, relatives à ces essais.

TABLEAU XV

P. 100 eau	K ₁ acétone	K ₁ dioxanne
10	1,65.10 ⁻⁵	1,5.10 ⁻⁵
15	6,53	3,6
20	17,7	10,7
25	39,3	24,4
30	79,8	55,7

Les constantes du tableau XV ne varient pas de plus de 2 p. 100, même pour les faibles concentrations. Avec le chlorure de tertiobutyle, les résultats sont bien différents. Pour 5 p. 100 d'eau, la courbe plafonne rapidement (environ 10 p. 100). Il faut 30 p. 100 d'eau pour obtenir une constante du premier ordre acceptable, bien qu'à partir de 20 p. 100 d'eau, la courbe ne paraisse plus plafonner. Le tableau XVI donne les différentes constantes calculées pour le premier ordre et leur extrapolation à l'origine.

TABLEAU XVI

K₁. 10⁴.

P. 100 eau	Temps en minutes								Extra-polées
	10	15	20	30	45	60	90	120	
10		0,564		0,349	0,245				0,6
15		0,787		0,668	0,599	0,549	0,460	0,410	0,94
20		2,07		1,89	1,60	1,50	1,34	1,24	2,28
25	4,60		4,22	3,84	3,49	3,44	3,57		4,90
30	8,21		8,21	8,06	8,17	8,02	8,06		8,15

La perturbation est vraisemblablement due à la réaction inverse, beaucoup plus forte ici qu'avec le chlorure de diméthylheptyle.

Les constantes extrapolées se placent sur une même courbe si nous portons $K_1 = f([H_2O])$. Nous pourrions donc prendre pour leurs valeurs :

H ₂ O p. 100	20	15	20	25	30
K ₁	0,6	0,94	2,28	4,90	8,15

Remarquons que les courbes $K_1 = f([H_2O])$ présentent un seuil et que dans les milieux pauvres en eau, la réaction paraît ne pas avoir lieu aux températures considérées. Effectivement, les solutions des chlorures employés dans le dioxanne et l'acétone peuvent se conserver et c'est certainement l'eau seule qui décompose le chlorure. Ce sont là des questions qui ont déjà été étudiées avec d'autres chlorures. Les phénomènes présentent la même allure. Il est vraisemblable qu'en fonction de l'eau la réaction ne peut avoir lieu qu'à partir d'une certaine concentration, les premières molécules d'eau servant uniquement à solvater le chlorure ⁽²⁵⁾ ⁽²⁶⁾ ⁽²⁷⁾.

Nous pouvons résumer en six points l'essentiel de la cinétique de l'acétolyse des chlorures de diméthylheptyle et de tertiobutyle. Les phénomènes sont sensiblement les mêmes pour les deux chlorures, mais généralement le deuxième les présente avec beaucoup plus d'intensité :

1° L'eau accroît considérablement la vitesse d'acétolyse suivant des courbes d'allure exponentielle.

2° Pour les milieux anhydres ou faiblement hydratés, l'acétate de sodium en faible quantité diminue la vitesse

à l'origine et beaucoup plus pour le chlorure de tertiobutyle que pour celui de diméthylheptyle.

3° Pour ces mêmes milieux, la vitesse à l'origine, en fonction de la concentration en acétate de sodium, présente un minimum, croît ensuite lentement et d'une façon sensiblement linéaire (fig. 3).

4° Pour les milieux fortement hydratés, l'addition de faibles quantités d'acétate de sodium est sans action sur la vitesse à l'origine, mais des quantités croissantes provoquent une faible augmentation de vitesse qui est limitée en fonction des quantités d'acétate ;

⁽²⁵⁾ N. T. FARINACCI et L. P. HAMMETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 2542.

⁽²⁶⁾ D. A. BROWN et R. F. JUDSON, *Journ. Chem. Soc. (London)*, 1953, 3352.

⁽²⁷⁾ C. GEORGIOULIS, Thèse Paris, *Ann. de Chimie*, 1961, 6, 5.

5° L'acide trifluoracétique accélère la réaction d'acétolyse que ne ralentit plus guère l'addition d'acétate de sodium.

6° Le chlorure de sodium ralentit beaucoup la réaction du chlorure de tertiobutyle sans acétate, mais est sans action en présence d'acétate de sodium.

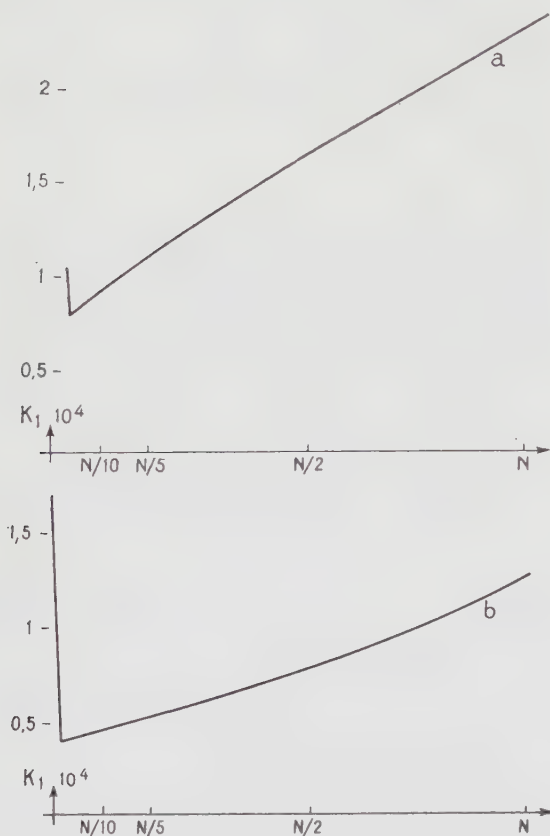


FIG. 3. — K_1 en fonction de la concentration en acétate de sodium, milieu acétique glacial.

a) Avec le chlorure de diméthylheptyle.

b) Avec le chlorure de tertiobutyle.

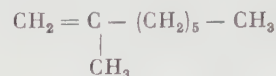
Étude des produits de réaction

En nous plaçant dans des conditions aussi voisines que possible de celle de l'étude cinétique, nous avons essayé d'identifier et de doser les produits formés par l'acétolyse du chlorure de diméthylheptyle. Trois produits seulement ont pu être isolés, quelles que soient les conditions parmi celles utilisées en cinétique. Nous avons identifié un carbure éthylénique, une acétine et un alcool. Le carbure éthylénique de formule brute C_9H_{18} , bout à 42° sous 15 mm. Son indice est $n_d^{20} = 1,423$ et son analyse donne 85,9 p. 100 de carbone et 14,4 p. 100

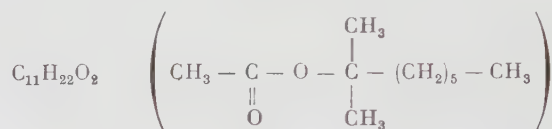
d'hydrogène (pourcentage théorique 85,7 et 14,3 p. 100). Le spectre infra-rouge de ce produit montre qu'il s'agit d'un mélange de méthyl-2, octène-2 :



et de méthyl-2, octène-1 :



identique, quelles que soient, à 65°, les conditions d'obtention, et contenant une forte proportion de méthyl-2, octène-1, en accord avec les résultats de Brown, sur le chlorure de diméthyl-néopentyle ⁽²⁸⁾. L'acétine bout à 92°, sous 13 mm, son indice est $n_d^{20} = 1,4199$, elle correspond à la formule :



et son analyse donne 71,15 p. 100 de carbone et 11,88 d'hydrogène (calculé : 71 p. 100 de carbone et 11,8 d'hydrogène). Nous avons préparé indépendamment la même acétine par la méthode de Spassow ⁽²⁹⁾ à partir de l'alcool diméthylheptylique. Sous agitation, on fait tomber goutte à goutte une solution de chlorure d'acétyle dans l'éther dans une solution éthérée de diméthylheptanol, sur du magnésium pulvérisé. Après lavage, séchage et rectification, le produit obtenu passe également à 92° sous 13 mm et correspond à la formule $C_{11}H_{22}O_2$. Son spectre I. R. est identique à celui du produit précédent. Le chlorure de diméthylheptyle étant préparé à partir du diméthylheptanol, ce dernier était facile à identifier parmi les produits de la réaction étudiée. Point d'ébullition sous 13 mm = 80°; $n_{19}^d = 1,4299$; analyse : carbone 75,09 p. 100, hydrogène 13,92 p. 100 (quantité calculée : 75 p. 100 et 13,9 p. 100). Les spectres I. R. du diméthylheptanol de départ et du produit obtenu par l'acétolyse du chlorure de diméthylheptyle sont identiques.

La chromatographie en phase vapeur ne peut être, ici, un moyen sûr d'analyse quantitative. En effet, l'acétine et l'alcool donnent l'éthylénique par décomposition et il est bien difficile, quelles que soient les conditions employées, d'être certain que ces deux produits ne se décomposent pas partiellement dans la colonne, faussant ainsi les résultats. Nous avons essayé, pour chaque concentration considérée, d'isoler quantitativement chacun des produits de la réaction, mais cette méthode s'avéra longue, peu précise, et nécessitant l'emploi de quantités relativement importantes de

⁽²⁸⁾ H. C. BROWN et H. L. BERNEIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 10.

⁽²⁹⁾ SPASSOW, *Ber.*, 1937, **70**, 1926.

produits. De plus, pour respecter les conditions cinétiques, il faut travailler en milieu assez dilué, ce qui entraîne l'emploi et le traitement de fortes quantités de solvants. Nous avons été amené à doser les produits de la réaction par spectrographie I. R. Il suffit alors de séparer en bloc ces produits du solvant ; l'eau et l'éther de pétrole léger (35° - 50°) permettent cette séparation. On étend le mélange réactionnel de son volume d'eau, une partie des produits formés à partir du chlorure de diméthylheptyle se sépare, on les recueille. On extrait le mélange restant à l'éther de pétrole, on lave et sèche la couche étherée, on chasse l'éther de pétrole au bain d'eau. Une petite quantité d'éther de pétrole reste généralement avec le produit ; des essais à blanc montrent qu'il ne modifie en rien les dosages. L'ensemble des produits recueillis est dissous dans le tétrachlorure de carbone et dosé par spectrographie I. R. L'analyse I. R. a été effectuée au moyen de trois bandes, la bande éthylénique proche de 890 cm^{-1} , la bande $\text{C}=\text{O}$ de l'acétine à 1725 cm^{-1} et la bande OH vers 3600 cm^{-1} . La mise en pratique de cette méthode de dosage nous paraît demander dans le cas présent quelques précisions. Du choix des concentrations des solutions dans le tétrachlorure de carbone et de l'épaisseur de la cuve, dépendra la précision de la mesure. L'expérience montre que pour une cuve de $1/10\text{ mm}$ d'épaisseur, les solutions de carbure éthylénique doivent être au plus normales, celles d'acétine $\text{N}/5$; quant aux solutions contenant l'alcool, liquide associé, elles doivent être beaucoup plus diluées. Nous avons été amené à utiliser des solutions dont la concentration maximum possible était $\text{N}/50$, avec une épaisseur de cuve de 1 cm . L'appareil utilisé est un Perkin-Elmer 21, à double faisceau. Nous n'avons pas essayé de compenser l'absorption du tétrachlorure de carbone par une seconde cuve de même épaisseur, mais avons simplement tenu compte de cette absorption dans les calculs. Il suffit de faire, pour chaque mesure, le spectre du tétrachlorure de carbone dans la cuve même

où sera examinée la solution. L'absorption, due à la bande de sommet B (fig. 4) est alors proportionnelle à la quantité de produits dissous dans le tétrachlorure de carbone et est donnée par l'expression $\text{Lg } \frac{\text{AC}}{\text{BC}}$.

Nous avons fait trois diagrammes d'étalonnage, un pour chacun des produits avec, pour l'éthylénique, des solutions : N , $0,8\text{ N}$, $0,6\text{ N}$, $0,4\text{ N}$, $0,2\text{ N}$; pour l'acétine, des solutions : $\text{N}/5$, $0,8\text{ N}/5$, $0,6\text{ N}/5$, $0,4\text{ N}/5$, $0,2\text{ N}/5$; pour l'alcool, des solutions ($0,8$, $0,6$, $0,4$, $0,2$) $\text{N}/50$. Pour le carbure éthylénique et l'acétine, la normalité de la solution est fonction rigoureusement linéaire de $\text{Lg } \text{AC}/\text{BC}$; pour l'alcool, on obtient une courbe légèrement concave vers l'axe des ordonnées, concavité due à l'association progressive de l'alcool. Néanmoins, le diagramme d'étalonnage (fig. 5) donne très facilement les quantités d'alcool soumises à l'analyse.

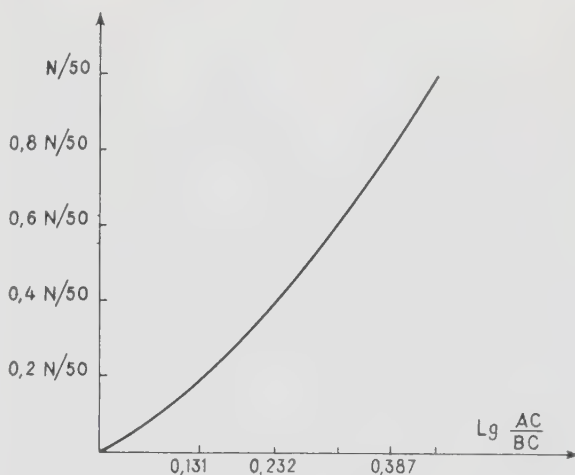


FIG. 5. — Absorption infra-rouge en fonction de la concentration en diméthylheptanol dans CCl_4 .

La bande alcool à 3600 cm^{-1} n'est gênée par aucune des bandes des autres produits. La bande $\text{C}=\text{O}$ à 1725 cm^{-1} n'est pas sensiblement perturbée par la présence de l'alcool ou de l'éthylénique. On peut donc connaître d'emblée, par exemple, la quantité d'alcool contenue dans un échantillon. Par contre, la bande alcool à 908 cm^{-1} empiète un peu sur la bande éthylénique, à 890 cm^{-1} ; il est facile d'en tenir compte par un étalonnage préalable de la contribution de la bande alcool 908 cm^{-1} à 890 cm^{-1} . Connaissant alors la concentration en alcool par un spectre à 3600 cm^{-1} , il suffit de soustraire sa contribution à la bande éthylénique trouvée dans le même échantillon, les absorptions étant ici additives, comme nous l'avons contrôlé. L'acétine perturbe aussi, bien que très légèrement, la bande éthylénique. Nous avons également établi, dans son cas, un diagramme de correction.

Avant d'appliquer cette méthode au dosage de nos

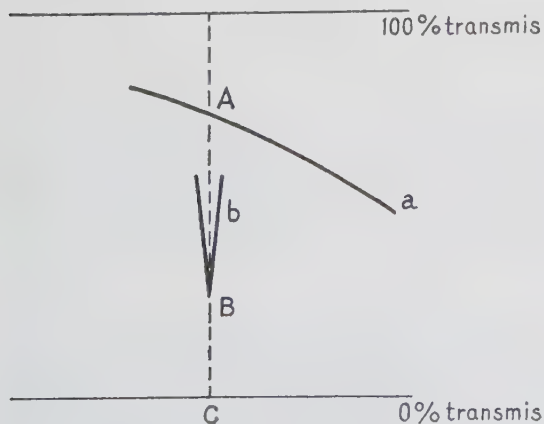


FIG. 4.

- a) Spectre du tétrachlorure de carbone.
b) Bande considérée.

produits de réaction, nous avons fait quelques essais de contrôle, en mettant des mélanges de quantités connues de ces produits dans du tétrachlorure de carbone, et en les dosant ensuite au spectrophotomètre. Le tableau XVII rend compte d'un de nos essais.

TABLEAU XVII

	Alcool	Acétine	Éthylénique
Quantités mises .	27,5 p. 100	44,3 p. 100	28,2 p. 100
Quantités dosées .	26,5 »	45,1 »	27,5 »

L'erreur sur chaque produit ne dépasse pas 1 p. 100 au total.

Connaissant la précision de la méthode spectrale, telle que nous pensions l'employer, nous avons cherché à estimer quelle était l'erreur apportée par la séparation des produits réactionnels de leur milieu de formation. Nous avons alors mis des quantités connues de nos trois produits dans de l'acide acétique et appliqué la méthode d'extraction décrite plus haut. Pour des mélanges ne contenant que l'éthylénique et l'acétine, la précision des dosages est de l'ordre de 1 p. 100, c'est-à-dire qu'au cours des extractions les pertes en ces deux produits sont à peu près proportionnelles, bien que leur somme atteigne 10 p. 100 des produits initiaux. Pour les mélanges contenant de l'alcool, la perte totale est supérieure et l'erreur sur chaque produit peut atteindre 3 p. 100 du total. Le tableau XVIII résume les pourcentages des produits obtenus dans diverses conditions.

Les chiffres des essais 8 et 9 ont été obtenus par la méthode directe. Nous avons séparé les produits par distillation sous pression réduite. L'erreur est plus forte que pour les autres données du tableau ; elle est de l'ordre de 5 p. 100.

Les essais 5 et 7 appellent quelques remarques. En effet, nous avons vu que la réaction d'acétolyse était limitée vers 12 p. 100 de réaction dans les conditions présentes. Nous avons ici essayé de chasser l'acide chlorhydrique au fur et à mesure de sa formation par barbotage d'azote sec. Nous avons ainsi pu, après une quarantaine d'heures, pousser la réaction jusqu'à 83 p. 100 (dosage du chlore restant par potentiométrie). Les chiffres du tableau sont relatifs à ces 83 p. 100. Il n'y avait pas de pertes sensibles du produit par entraînement, comme l'ont montré les pièges qui suivaient.

TABLEAU XVIII

Conditions opératoires	P. 100 éthylénique	P. 100 acétine	P. 100 alcool
1 { RCl N/10 CH ₃ COONa N/10 CH ₃ COOH glacial	79	21	0
2 { RCl N/10 CH ₃ COONa N CH ₃ COOH glacial	67	33	0
3 { RCl N/10 CH ₃ COONa N/10 CH ₃ COOH	34	21	45
4 { RCl N/10 CH ₃ COONa normal CH ₃ COOH 7 p. 100 eau	60	30	10
5 { RCl N/10 CH ₃ COOH glacial courant N ₂	90	10	0
6 { RCl N/10 CH ₃ COOH contenant 5 p. 100 de pyridine	80	20	0
7 { RCl N/10 CF ₃ COONa N/10 CH ₃ COOH glacial	89	11	0
8 { Acétone + eau (15 p. 100) RCl N/2	20	0	80
9 { Acétone + eau (15 p. 100) acidulée SO ₄ H ₂ 2N RCl N/2	80	0	20

Quant à l'essai n° 7, nous nous sommes assuré que les produits formés ne contenaient pas de trifluoracétate ; l'analyse ne révèle pas de fluor et correspond sensiblement à celle de l'acétine :

$$(C = 71,4 \text{ p. 100} ; H = 11,62 \text{ p. 100.})$$

$$\text{Calculé : } C = 71 \text{ p. 100} ; H = 11,8 \text{ p. 100.}$$

Nous avons vérifié que, dans les conditions opératoires, nos trois produits de réaction ne se transformaient pas l'un dans l'autre (spectre I. R.).

Pour le chlorure de tertiobutyle, nous avons seulement dosé par le brome l'isobutylène formé. L'échantillon est additionné d'une quantité connue de brome, puis abandonné pendant 2 heures au frais et à l'obscurité. On ajoute ensuite un excès d'iodure de potassium, et on dose l'iode déplacé par l'hyposulfite de sodium. Les résultats à 65° sont donnés dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU XIX

RCl N/10 CH ₃ COONa N/10	P. 100 éthylénique RCl N/10 CH ₃ COONa N	RCl N/10 CH ₃ COONa N/10 NaCl 20 p. 100 de RCl
Acide acétique glacial 58 p. 100 ± 1 p. 100	Acide acétique glacial 48 p. 100 ± 1 p. 100	Acide acétique glacial 60 p. 100 ± 1 p. 100

DISCUSSION

De très nombreux travaux ont eu pour objet l'étude des solvolyses. Si bon nombre d'auteurs paraissent admettre les propositions de l'École Anglaise ⁽³⁰⁾ ⁽³¹⁾ ⁽³²⁾, d'autres croient en la possibilité de l'intervention d'une contribution nucléophile ou considèrent la réaction comme entièrement bimoléculaire et ayant lieu par une attaque nucléophile. Hammet et coll. ⁽²¹⁾ ⁽²⁵⁾ voient dans les réactions solvolytiques des réactions polymoléculaires et n'excluent pas la possibilité d'une participation nucléophile. Par exemple, dans l'acétone, le chlorure d' α -phényléthyle, actif, donne une réaction du deuxième ordre avec l'acétate de tétraéthylammonium, avec formation d'acétate de phényléthylammonium. La solvolysé du même chlorure dans l'acide acétique est du premier ordre et donne de l'acétate de phényléthyle. Dans les deux cas, il y a inversion et racémisation partielle, mais la racémisation est beaucoup plus forte dans le deuxième cas que dans le premier. Les auteurs postulent un schéma réactionnel dans lequel une ou plusieurs molécules de solvant polaire déterminent la réaction par leur affinité pour le chlore tandis que d'autres s'accrochent, à l'opposé du chlore, sur le carbone réactionnel pour former le produit inversé. Ils constatent qu'une solution acétonique d'eau, contenant une molécule d'eau pour une de chlorure organique, ne donne lieu à aucune réaction; il y a donc un seuil réactionnel, d'où le nom de réactions polymoléculaires. Partant de l'étude des produits formés, ils considèrent le rôle de l'eau dans l'acide acétique comme catalytique. Le rôle de la constante diélectrique du milieu leur paraît secondaire. Taylor prétend que l'hydrolyse du bromure de tertiobutyle ⁽³³⁾ dans l'acétone à 1 ou 2 p. 100 d'eau est bimoléculaire. Il s'appuie sur le fait qu'en faisant passer la quantité d'eau de 1 à 2 p. 100, la vitesse de la réaction est multipliée par 2. L'École Anglaise elle-même ⁽³⁴⁾ admet que, pour les très faibles quantités d'eau dans le dioxanne ou l'acétone, l'hydrolyse pourrait suivre un mécanisme bimoléculaire. W. H. Cropper et coll. ⁽³⁵⁾ supposent, pour les milieux riches en eau, que le solvant joue un double rôle comme réactif et comme catalyseur, mais sans préciser plus. Winstein ⁽³⁶⁾ étudie la solvolysé du chlorure de tertiobutyle et d'halogénures actifs; il conclut à un mécanisme polymolé-

culaire et à une attaque par le solvant, aussi bien sur R^+ que sur Cl^- . Il propose, pour l'état de transition avec les alcools, les complexes :



Par application de la corrélation :

$$\lg K = \lg K_0 + mY \quad (22),$$

Winstein et coll. estiment ⁽³⁷⁾ qu'il peut se former d'abord une paire d'ions ayant une interaction de nature quelque peu covalente avec le solvant, d'une part sur le groupe qui va partir (Cl) et d'autre part sur le carbone réactionnel. « L'atome central s'aplatit et le solvant peut s'approcher assez près du carbone central pour donner une liaison de nature covalente. » D'autre part, le changement du rapport des vitesses pour différents solvants, entre plusieurs structures, signifie, pour les auteurs, une participation nucléophile à la réaction. Pour $MeBr$, $EtBr$, $IsPrBr$ à 50° , les rapports des vitesses dans l'alcool absolu sont 1, 0,37, 0,28; dans l'alcool à 80° : 1, 0,39, 0,54; dans l'eau : 1, 1,08, 11. Le pouvoir ionisant du solvant favorisant les vitesses de solvolysé des produits qui participent le plus d'un mécanisme monomoléculaire. Swain et MacLachlan ⁽³⁸⁾ voient une contribution nucléophile importante de l'acide acétique en présence d'acétate alcalin dans l'acétolysé d'halogénures tertiaires (trityl...). La phase lente de la réaction ne serait plus la formation de R^+Cl^- solvaté, mais l'action de l'acide sur cette paire d'ions.

L'École Anglaise a expliqué les solvolyses par le mécanisme SN_1 . Nous allons voir que si ce mécanisme permet d'interpréter une partie de nos résultats, il est incompatible avec certains autres. Il peut, en effet, rendre compte du premier ordre observé dans la plupart des cas. Il rendra également compte du fait que la réaction est équilibrée et sensible à l'effet d'ions communs; mais il ne peut expliquer qu'en présence d'acétate de sodium on observe une diminution de vitesse et que l'effet d'ions communs ne s'exerce plus.

⁽³⁰⁾ E. C. HUGHES, *Journ. chem. Soc. (London)*, 1935, 255.

⁽³¹⁾ L. C. BATEMAN, K. A. COOPER et E. D. HUGHES, *Journ. chem. Soc.*, 1940, 913.

⁽³²⁾ Réf. (2) et K. A. COOPER, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD et B. J. MACNULTY, *Journ. chem. Soc. (London)*, 1948, 2038.

⁽³³⁾ W. TAYLOR, *Journ. chem. Soc. (London)*, 1937, 1852.

⁽³⁴⁾ L. C. BATEMAN, M. G. CHURCH, E. D. HUGHES, C. K. INGOLS et N. A. TAHER, *Journ. chem. Soc. (London)*, 1940, 979.

⁽³⁵⁾ W. H. CROPPER, F. SPIETH et A. R. OLSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 6248.

⁽³⁶⁾ S. WINSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1635.

⁽³⁷⁾ S. WEINSTEIN, E. GRUNWALD et H. W. JONES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 2700.

⁽³⁸⁾ C. G. SWAIN et A. MACLACHLAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 6095.

Examinons d'abord les propriétés qui peuvent se traduire par un mécanisme de dissociation simple. Nous avons dit que l'adjonction d'eau au milieu augmentait très sensiblement la vitesse de la réaction ; ce fait s'interprète bien dans cette hypothèse.

L'eau peut intervenir dans la réaction de plusieurs façons ; elle peut attaquer le carbone tertiaire directement pour donner l'alcool correspondant, mais, en milieu acétique, la quantité d'ions OH^- doit être très faible, et surtout les pourcentages des produits formés montrent que ce processus n'intervient pas, tout au moins au sens où l'entend l'École Anglaise, par le sigle SN_2 . En effet, dans nos conditions opératoires, la quantité d'alcool formé (45 p. 100) reste toujours faible par rapport à l'augmentation de vitesse.

La présence d'une forte quantité d'acétate de sodium ne modifie absolument pas la vitesse en milieu N/10 (7 p. 100 eau) où ont été formés les produits de réaction, mais la quantité d'alcool est réduite à 10 p. 100, et la quantité d'éthylénique s'accroît jusqu'à atteindre 60 p. 100. Ces résultats s'interprètent bien si l'on suppose que l'eau ne fait qu'augmenter la vitesse de formation des ions R^+ et Cl^- solvatés. A ce moment, l'adjonction d'acétate de sodium ne doit plus guère modifier le pouvoir ionisant du milieu, ni la vitesse de solvolysse. C'est l'affinité de l'ion R^+ et sa probabilité de rencontre avec les autres ions de la solution qui règlent le rapport des produits formés. D'autre part, il peut se former de l'éthylénique, soit par un mécanisme E_1 ⁽³⁹⁾, c'est-à-dire par départ d'un proton de R^+ , soit par attaque de CH_3COO^- sur un hydrogène de R^+ . Il y a donc concurrence entre trois processus (rapides par rapport à la vitesse mesurée de solvolysse) : la formation d'éthylénique, l'attaque de l'eau et de l'ion acétique sur le carbone réactionnel de R^+ . En présence de peu de CH_3COO^- nous avons 34 p. 100 d'éthylénique et 60 p. 100 en présence de beaucoup d'ions acétiques, c'est-à-dire que l'accroissement de la quantité d'acétate de sodium augmente beaucoup plus la production d'éthylénique que celle d'acétine. On peut rendre compte du phénomène en disant qu'en milieu suffisamment hydraté, avec peu d'acétate, l'attaque par OH^- sur R^+ est plus efficace que celle par CH_3COO^- , concurrençant notablement la formation d'éthylénique. La présence d'une forte quantité d'acétate de sodium empêche l'attaque par OH^- , mais comme elle est moins efficace sur R^+ , la proportion d'éthylénique va notablement s'accroître.

Ce résultat nous montre, en outre, que l'ion acétique a un pouvoir solvatant important pour R^+ , puisque pour 7 p. 100 d'eau ($\neq$ 4 N) et CH_3COONa (N), CH_3COO^- paraît solvater l'ion carbonium beaucoup plus que l'eau ne le fait. Il y aurait donc ici à faire une distinction entre le pouvoir solvatant des ions acétiques et les chances qu'ils ont de former une covalence avec R^+ .

Voyons maintenant comment, dans un processus purement solvolytique, peut s'interpréter la très forte augmentation de vitesse due à l'adjonction d'eau au milieu. Plusieurs hypothèses sont à envisager : l'augmentation de la constante diélectrique, le remplacement dans la couche solvatante des molécules d'acide par des molécules d'eau, l'augmentation de la concentration des ions H^+ dans le milieu, enfin une action générale de l'eau sur le milieu. La comparaison avec la même

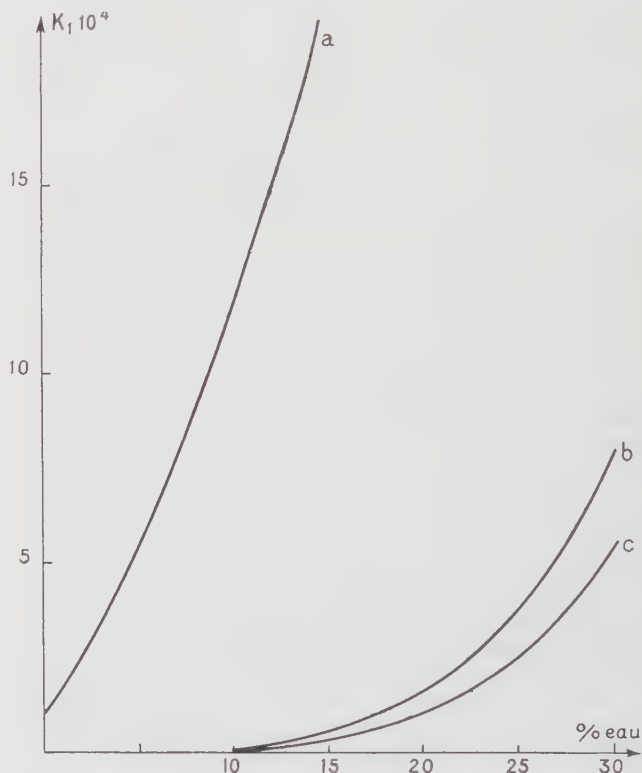


FIG. 6. — K_1 en fonction de la concentration en eau.

- a) Pour le milieu hydro-acétique.
- b) Pour le milieu hydro-acétonique.
- c) Pour le mélange eau-dioxanne.

réaction en milieu eau-dioxanne nous a permis d'éliminer deux de ces possibilités. Les courbes donnant les vitesses initiales des réactions en fonction de la quantité d'eau pour les mélanges eau-dioxanne ou eau-acétone sont de même nature ; elles présentent toutes deux un démarrage très lent, la réaction ne commence que pour 8 à 10 p. 100 d'eau. L'accroissement des vitesses initiales est ensuite similaire, le milieu hydroacétonique favorisant un peu la réaction par rapport au milieu eau-dioxanne. La différence de constante diélectrique (2 à 30

⁽³⁹⁾ E. D. HUGHES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 708.

pour les solvants anhydres) et peut-être aussi la viscosité du milieu, peuvent être à l'origine de cette faible différence. La courbe donnant les vitesses initiales de la réaction en fonction de l'eau pour le milieu hydroacétique, se présente très différemment puisque la vitesse initiale augmente, même pour des traces d'eau (chlorure de diméthylheptyle) et croît ensuite considérablement en fonction de la concentration en eau. Les vitesses initiales, pour le mélange hydroacétique, restent toujours, pour une quantité d'eau donnée, bien supérieures aux vitesses initiales dans les mélanges eau-acétone ou eau-dioxanne (fig. 6). L'action de l'eau est donc certainement bien différente dans l'un et l'autre cas. Nous voyons déjà que le facteur constante diélectrique est à éliminer puisqu'il n'y a que très peu de différence entre les milieux eau-dioxanne et eau-acétone dont les constantes sont cependant bien différentes. Pour les mélanges hydroacétoniques et dioxanne-eau, le chlorure ne subit apparemment aucune action cinétique de la part des solvants anhydres; c'est l'eau qui provoque la réaction ⁽²⁵⁾ ⁽²⁶⁾ ⁽²⁷⁾.

Pour le milieu hydroacétique, la courbe des vitesses initiales en fonction de l'eau ne part évidemment plus de l'origine. L'accroissement est-il dû à un remplacement des molécules d'acide par des molécules d'eau dans la couche solvatante du Cl? A ce moment, nous aurions affaire à un phénomène additionnel; l'eau, étant plus solvatante que l'acide, vient augmenter la solvation déjà existante; les courbes $V_i = f([H_2O])$ dans les trois milieux étudiés, devraient être à peu près parallèles; or, il n'en est rien; la croissance de la courbe relative à la réaction dans l'acide acétique est bien plus rapide que celle des deux autres courbes. L'action de l'eau sur la vitesse d'acétolyse de nos chlorures apparaît comme une action indirecte modifiant les entités solvatantes du milieu.

Entre autres modifications, pour les conditions envisagées, l'eau augmente la concentration des ions H^+ dans le milieu; cette augmentation serait-elle la principale cause de l'accroissement de vitesse constatée? Nous avons vu que pour des milieux suffisamment hydratés, l'acétate de sodium, même en forte concentration, ne fait qu'accélérer faiblement la réaction. Si l'action des ions H^+ était la cause essentielle de cet accroissement de vitesse, l'addition de quantités suffisantes d'acétate devrait provoquer une diminution de vitesse. L'insensibilité de la réaction aux ions H^+ est confirmée par nos expériences avec l'acide trifluoracétique ou le trifluoracétate de sodium.

L'eau agit encore sur l'acide acétique presque exclusivement dimère en milieu anhydre, comme un dissolvant, et forme avec lui un certain nombre d'hydra-

tes ⁽⁴⁰⁾ ⁽⁴¹⁾ dont le moment dipolaire est certainement bien supérieur à celui des molécules dimères et même monomères de l'acide acétique. C'est probablement la solvation par ces « hydrates » qui provoque une telle augmentation de vitesse. L'accélération donnée par la pyridine peut s'interpréter de la même façon. En effet, la pyridine dissocie, comme l'eau, les molécules dimères de l'acide acétique ⁽⁴²⁾, augmentant ainsi le moment dipolaire des entités du milieu pouvant solvater le chlore. Boozer et coll. ⁽⁴³⁾ ont constaté un phénomène analogue pour des mélanges d'acides carboxyliques.

L'acide trifluoracétique étant beaucoup plus dissocié et de même constante diélectrique que l'acide acétique, nous en avons ajouté à l'acide acétique dans le but d'augmenter la concentration en ions H^+ du milieu et de voir si celle-ci avait une action solvatante, en milieu anhydre, sur le chlore des chlorures étudiés. La vitesse étant identique pour une même quantité de CF_3COO^- , que celui-ci soit lié à H^+ dans l'acide, ou à Na^+ dans le sel de sodium, nous avons conclu que l'ion H^+ était sans action sur la vitesse réactionnelle. A ce moment, l'augmentation de vitesse constatée par adjonction d'acide trifluoracétique ou de trifluoracétate de sodium est vraisemblablement due à un effet de sel. En effet, on pouvait penser à une action nucléophile de CF_3COO^- sur le chlorure organique mais, dans ce cas, les produits de la réaction devraient contenir une forte quantité de trifluoracétate organique, or, il se fait 89 p. 100 d'éthylénique et 11 p. 100 d'acétine. La pyridine et l'acide trifluoracétique, pour des raisons différentes, accélèrent la réaction en facilitant la dissociation du chlorure; la formation de R^+ est accélérée; l'action ultérieure des ions acétiques, peu nombreux, sur R^+ est, dans le temps, moins efficace et nous obtenons plus d'éthylénique.

Les autres caractères cinétiques de la réaction vont nous montrer qu'il y a de très fortes présomptions pour une contribution nucléophile de $CH_3CO_2^-$. Comme le chlorure de sodium n'a pas d'action retardatrice en présence d'acétate de sodium, on peut émettre l'hypothèse d'une attaque nucléophile directe de l'ion acétique sur le chlorure organique; mais nous devrions alors obtenir une quantité massive d'acétine; or, l'expérience montre qu'il se fait encore, pour le chlorure de tertibutyle par exemple, 60 p. 100 d'éthylénique. Nous pouvons néanmoins déduire immédiatement, de la différence d'action du chlorure de sodium sur la réaction faite en milieu acétique seul, ou en présence d'acétate de sodium, que R^+ , lié ou non, est solvaté par CH_3COO^- , à moins que la présence de l'acétate ne fasse suffisamment rétrograder la dissociation de $ClNa$ pour que la concentration Cl^- devienne très faible. A

⁽⁴⁰⁾ A. A. GLAGOLEVA, *J. Gen. Chem.* (U. R. S. S.), 1948, **18**, 1005.

⁽⁴¹⁾ LEVITMAN et N. F. ERMOLENKO, *J. Gen. Chem.* (U. R. S. S.), 1948, **18**, 1567.

⁽⁴²⁾ J. URWIC, J. MICHALCZYK et K. POGORZELSKA, *Roczniki Chemii*, 1957, **31**, 265.

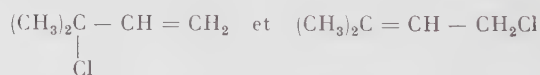
⁽⁴³⁾ C. E. BOOZER, J. D. ROBINSON, A. SOLDATOS, J. C. TRISLER et C. WILEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 3428.

ce moment il n'y aura plus ou presque plus d'effet d'ion commun, mais comme la constante de dissociation de ClNa dans l'acide acétique est certainement bien supérieure à celle de CH_3COONa , l'effet observé apparaît beaucoup trop élevé pour qu'une telle tentative d'explication présente quelque vraisemblance.

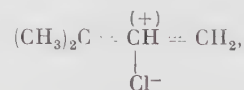
L'action retardatrice de faibles quantités d'acétate de sodium peut donner lieu à plusieurs hypothèses. Malgré les précautions prises pour rendre l'acide anhydre, on peut penser qu'il contient encore quelques traces d'eau et que celle-ci, augmentant, comme nous l'avons vu plus haut, très rapidement la vitesse de la réaction, au moins pour le chlorure de diméthylheptyle, l'addition d'acétate de sodium fondu, anhydre, qui exerce une action déshydratante sur le milieu, diminuerait la vitesse de la réaction. Le phénomène ne devrait plus avoir lieu en présence de quantités appréciables d'eau ; or, il se produit encore pour 1 p. 100 d'eau et plus. Dans les conditions où nous avons opéré (volume de l'essai 50 cm^3), solution N/100 en chlorure et N/100 en acétate de sodium, 1 p. 100 en volume représente 0,5 cm^3 d'eau, soit environ 1/40 de molécule et la diminution de vitesse est à son maximum pour des quantités inférieures à 1/1 000 de molécule d'acétate, c'est-à-dire que celui-ci ne peut absorber que 3/1 000 de molécule d'eau, alors qu'il y en a 25/1 000 dans la solution. La diminution de vitesse observée devrait à peine être sensible avec 1 p. 100 d'eau, or, elle est un peu plus importante qu'en milieu anhydre. D'autre part, cette diminution de vitesse devrait être faible avec le chlorure de tertio-butyle ; or, c'est avec cet halogénure qu'elle est le plus considérable. Nous avons aussi émis l'hypothèse que les ions H^+ pouvaient jouer un rôle dans la solvation du chlore et que CH_3COO^- ferait rétrograder leur concentration ; nos essais, avec l'acide trifluoroacétique, ont montré qu'ils n'avaient pas d'action. Lucas et Hammet observent un phénomène similaire avec le nitrate de tertio-butyle en milieu eau-dioxanne ⁽⁴⁴⁾ et prétendent que le phénomène est dû au solvant binaire. Winstein et Grunwald rapportent que la vitesse d'acétolyse du chlorure de tertio-butyle est beaucoup plus forte en l'absence d'acétate alcalin mais n'en donnent aucune interprétation ⁽⁴⁵⁾. Enfin, l'École Anglaise ⁽⁴⁶⁾ constate le même phénomène et infirme l'hypothèse de Hammett puisqu'elle observe aussi la diminution dans des solvants purs. Elle admet, par exemple, pour le milieu eau-dioxanne, que OH^- délocalise les charges de la couche solvatante du cation, et en conséquence diminue sa solvation. Cette hypothèse nous paraît discutable.

En effet, selon cette École, l'action du solvant est limitée au seul cation du chlorure. Les diminutions de vitesse observées par addition de l'ion négatif du solvant pour différents halogénures, toutes conditions identiques par ailleurs, devraient être voisines, or, il n'en est rien. Ils observent une diminution de 20 p. 100 pour le bromure de diphénylméthyle, et de 1 p. 100 pour celui de tertio-butyle. Entre le chlorure de diméthylheptyle et celui de tertio-butyle, les diminutions de vitesse sont entre elles, sensiblement dans un rapport de 1 à 3. D'autre part, au moins dans notre cas, cette action inhibitrice de l'acétate a son maximum pour des concentrations très faibles. Il est difficile d'admettre que l'action d'une si faible quantité soit très sensible sur une couche de solvant qui, vraisemblablement, compte un certain nombre de molécules.

En partant de diverses considérations, et en particulier du signe du pouvoir rotatoire des produits formés et de la quantité de racémique obtenue dans des solvolyses et des acétolyses de corps actifs, certains auteurs expliquent leurs résultats par l'existence de complexes ou paires d'ions plus ou moins solvatés, R^+X^- . Hammett ⁽⁴⁷⁾, se référant à Ogg et Polanyi ⁽⁴⁸⁾, suppose déjà l'existence d'un tel complexe. Winstein et coll. ⁽⁴⁹⁾ ⁽⁵⁰⁾, pour expliquer la différence entre la vitesse de racémisation et celle de solvolyse, supposent la formation de paires d'ions. Ils observent, en effet, que la racémisation ou l'échange isotopique du chlorure du chlorobenzidryle est 30 à 70 fois plus rapide que son acétolyse et suppose le schéma $(\text{RCl} \rightleftharpoons \text{R}^+\text{Cl}^- \rightarrow \text{produits})$ d'après lequel la racémisation ou l'échange de Cl en Cl^* marqué se ferait par attaque nucléophile sur R^+Cl^- . Winstein et coll. ⁽⁵¹⁾ trouvent pour les deux chlorures allyliques :



que la vitesse d'acétolyse est plus faible que celle d'isomérisation. Ils interprètent ce résultat en disant que la paire d'ions :



en équilibre avec les deux métamères est de formation beaucoup plus facile que l'étape suivante qui est sa

⁽⁴⁴⁾ G. R. LUCAS et L. P. HAMMETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 1928.

⁽⁴⁵⁾ E. GRUNWALD et S. WINSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 853.

⁽⁴⁶⁾ O. T. BENFEY, E. D. HUGHES et C. K. INGOLD, *Journ. Chem. Soc. (London)*, 1952, 2494.

⁽⁴⁷⁾ L. P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, New York, 1940, 171-172.

⁽⁴⁸⁾ OGG et POLANYI, *Trans. Faraday Soc.*, 1935, **31**, 604.

⁽⁴⁹⁾ S. WINSTEIN, J. J. GALL, MASAFU HOJO et S. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 1010.

⁽⁵⁰⁾ S. WINSTEIN et K. C. SCHREIBER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2165.

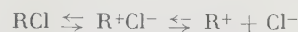
⁽⁵¹⁾ W. G. YOUNG, S. WINSTEIN et H. L. GÖRING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 1958.

dissociation. Doering ⁽⁵²⁾ et Streitwieser ⁽⁵³⁾ parlent d'un complexe $Z^{\delta-}R^{\delta+}X^{\delta-}$ qui se forme rapidement à partir de $R^{\delta+}Cl^{\delta-}$ et serait plus stable que lui en milieu suffisamment nucléophile.

Doering et Zeiss ⁽⁵²⁾ étudient la méthanolyse du 2,4-diméthylheptyle-4 phthalate acide, ester actif tertiaire. Ils vérifient que la coupure se fait entre le carbone tertiaire et l'oxygène. Ils obtiennent 43 p. 100 d'inversion et 53 p. 100 de racémisation. Ils considèrent comme douteuses les hypothèses de l'École Anglaise ⁽³⁴⁾ ⁽⁵⁴⁾ ⁽⁵⁵⁾ ⁽⁵⁶⁾ qui invoquent le temps de vie d'un ion carbonium pour expliquer des cas similaires. Ils estiment, en accord avec Winstein ⁽³⁶⁾ ⁽³⁷⁾ que le solvant doit jouer un rôle direct dans de telles solvolyses. Des considérations structurales et énergétiques les amènent à postuler, pour les molécules possédant à l'état initial un grand empêchement stérique à l'opposé du groupe X qui va partir, la formation d'un intermédiaire dont le carbone réactionnel est lié à l'opposé de X à une molécule de solvant ou à un agent nucléophile. Dans un premier stade, la solvation relâche suffisamment la liaison C — X pour que l'écartement des trois autres valences permette l'établissement d'une liaison sur le carbone réactionnel à l'opposé de X. Cet intermédiaire a une énergie libre plus faible que RX ionisé, il est donc plus stable que lui. Streitwieser ⁽⁵⁷⁾ compare cet intermédiaire à celui qu'on écrit généralement pour rendre compte d'un mécanisme par déplacement direct et souligne que, dans un cas (SN_2), cet arrangement d'atomes est d'une extrême instabilité, tandis que, dans l'autre, il est suffisamment stable pour être décrit comme un intermédiaire. Dans un mécanisme direct, c'est l'approche d'une particule nucléophile qui polarise la molécule qui va subir la substitution. Ici, le complexe est formé à partir d'une molécule déjà polarisée par solvation, une sorte de dipôle sur lequel vient se fixer l'agent nucléophile, dispersant ainsi les charges. Dans le mécanisme de Swain ⁽³⁾ ⁽⁴⁾, la solvation, au sens de Hammett ⁽²¹⁾ (réactions polymoléculaires), ne peut guère intervenir puisqu'il travaille molécule à molécule, en particulier la dissociation d'un dipôle R^+Cl^- ou d'un complexe triparticulaire par le solvant n'est pas possible, celui-ci est inerte. L'énergie qui provoquera la substitution doit être tout entière empruntée aux réactifs. Dans le cas présent, c'est le milieu qui provoque la réaction.

L'hypothèse de la formation d'un complexe $Z^{\delta-}R^{\delta+}X^{\delta-}$ pourrait rendre compte des phénomènes que nous observons. En effet, dans un milieu pauvre

en $CH_3CO_2^-$, la réaction suivrait un mécanisme très voisin de SN_1 , c'est-à-dire :



R^+ étant peu solvato par CH_3COO^- . La réaction subit ici l'effet d'ions communs de la part de $ClNa$, par exemple, très important pour le chlorure de tertibutyle, on obtient une grosse proportion de carbure éthylénique, puisque le nombre d'ions acétiques est faible et la vitesse de la réaction est sensiblement déterminée, compte tenu des équilibres, par celle de la formation d'oléfine. L'addition d'acétate de sodium ($K_{dissociation} = 10^{-7}$ ⁽⁵⁸⁾ au lieu de 10^{-13} pour l'acide acétique) même en faible quantité, augmente sensiblement le nombre d'ions CH_3COO^- dans la solution. Il y a à ce moment formation rapide à partir de R^+Cl^- de $AcO^{\delta-}R^{\delta+}Cl^{\delta-}$ et plus stable que lui. Si cette formation est plus rapide que celle de $R^+ + Cl^-$, la formation du produit de réaction, à partir de cet intermédiaire sera plus lente qu'à partir de R^+Cl^- , d'où ralentissement de la réaction. Cet intermédiaire sera plus stable pour le chlorure de tertibutyle que pour celui de diméthylheptyle, le premier étant plus symétrique, la résonance un peu plus forte et l'empêchement moins important. Ce complexe peut expliquer aussi l'action nulle du chlorure de sodium, en présence d'acétate. Il n'y a, en effet, plus d'ions R^+ libres ou quasiment libres à aucun moment de la réaction, donc plus d'effet d'ions communs ⁽⁵⁹⁾. Avec le chlorure de diméthylheptyle, ce processus peut aussi rendre compte du point d'inflexion observé dans certains cas et de sa suppression par addition de chlorure de sodium. Cette période d'induction peut, en effet, être due à la formation du complexe $AcO^{\delta-}R^{\delta+}Cl^{\delta-}$. La présence de Cl^- à l'origine entre en concurrence avec celle de CH_3COO^- (faible dans le cas où le point d'inflexion est observé), dans l'attaque de R^+Cl^- formé essentiellement par solvation du chlore. Le complexe se forme donc moins facilement et le point d'inflexion disparaît. En aucun cas, nous n'obtiendrons quantitativement l'acétine, même pour de fortes proportions d'acétate de sodium, car R, ayant une très grande aptitude à donner l'éthylénique, CH_3COO^- solvant R^+ , peut jouer partiellement ici le rôle d'accepteur de protons, ceci en accord avec la remarque que nous avons faite à propos des produits obtenus dans le mélange hydro-acétique à 7 p. 100 d'eau, en présence de beaucoup d'acétate.

Dans un mécanisme SN_1 , la présence de Cl^- à l'origine devrait, non seulement retarder la réaction, mais égale-

⁽⁵²⁾ VON E. DOERING et H. H. ZEISS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 4733.

⁽⁵³⁾ A. STREITWIESER, *Chem. Reviews*, 1956, 643.

⁽⁵⁴⁾ E. D. HUGHES et C. K. INGOLD, *Journ. chem. Soc. (London)*, 1935, 244.

⁽⁵⁵⁾ W. D. COWDREY, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD, S. MASTERMAN et A. D. SCOTT, *Journ. chem. Soc. (London)*, 1937, 1252.

⁽⁵⁶⁾ I. DOSTROVSKY, E. D. HUGHES et C. K. INGOLD, *Journ. chem. Soc. (London)*, 1946, 173.

⁽⁵⁷⁾ Réf. ⁽⁵³⁾, 641.

⁽⁵⁸⁾ M. M. JONES et E. GRISWOLD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **76**, 3247.

⁽⁵⁹⁾ S. WINSTEIN, E. CLIPPINGER, A. H. FAINBERG, R. HECK et G. C. ROBINSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 330.

ment augmenter la quantité relative d'oléfine. En effet, il y aurait concurrence, dans la deuxième phase de la réaction, entre : l'attaque de R^+ par l'ion acétique, par l'ion chlore, et le réarrangement de R^+ avec formation d'éthylénique. L'attaque par Cl^- redonne le chlorure d'origine, sa présence va donc statistiquement diminuer le nombre des attaques de CH_3COO^- sur R^+ et favoriser ainsi la formation d'éthylénique. Avec le chlorure de tertiobutyle, le complexe envisagé paraît être de formation très facile, l'attaque par Cl^- est totalement empêchée et la quantité d'éthylénique obtenue n'est pas modifiée par la présence de $ClNa$ à l'origine.

Avec le chlorure de diméthylheptyle, la présence de Cl^- gêne la formation de $AcO\delta-R\delta+Cl\delta^-$ et nous rapproche du mécanisme SN_1 . La proportion d'éthylénique devrait être légèrement augmentée. En effet, les deux courbes, avec et sans chlorure de sodium, se confondent à partir de 10 p. 100 de réaction et ne diffèrent jamais de plus de 1 à 2 p. 100. Les produits de la réaction accusent effectivement une petite augmentation en oléfine (3 p. 100) par addition de chlorure de sodium, mais ce résultat est à la limite de l'erreur expérimentale et on ne peut le tenir comme preuve de notre hypothèse qu'avec une certaine circonspection.

On pourrait aussi essayer de rendre compte du ralentissement provoqué par addition d'acétate alcalin en admettant partiellement l'hypothèse d'Ingold⁽⁴⁶⁾. Le ralentissement serait alors dû à un effet sur le milieu ; mais cet effet, dans l'hypothèse d'un mécanisme SN_1 , pur, est incapable de rendre compte de la différence des diminutions de vitesses selon les structures étudiées, ces différences *ne peuvent s'expliquer que par une contribution nucléophile à la réaction*. Les rapports : contribution nucléophile/contribution de la solvation du chlore, sont différents pour chaque structure, d'où les valeurs des vitesses observées. Cependant cette deuxième proposition est en beaucoup moins bon accord avec les phénomènes observés que la précédente. La contribution nucléophile devrait, en effet, être plus grande pour le chlorure de tertiobutyle que pour celui de diméthylheptyle ; c'est l'inverse qui découlerait de la confrontation de cette seconde hypothèse avec l'expérience. En fonction de la quantité de AcO^- , la participation favorable de cet ion à la vitesse de la réaction, même par un mécanisme concerté, devrait être plus forte pour le chlorure de tertiobutyle, moins empêché, c'est-à-dire que l'augmentation de vitesse en fonction de la quantité d'acétate devrait être plus importante pour le chlorure de tertiobutyle ; il n'en est rien. L'hypothèse du complexe paraît donc rendre beaucoup mieux compte de tous les phénomènes observés.

Dans l'une et l'autre hypothèse, deux conclusions apparaissent comme très probables : il y a une *contribution nucléophile* de AcO^- à la réaction ; la réaction *suit un mécanisme concerté*, la contribution nucléophile ne pouvant être une attaque SN_2 , étant donné : les produits de la réaction, les séquences des vitesses observées et l'empêchement stérique à l'arrière.

En résumé, si le mécanisme SN_1 peut rendre compte d'un certain nombre de faits que nous observons, nous avons dû, pour expliquer l'ensemble de nos données expérimentales, faire appel à la contribution d'une attaque nucléophile. Une attaque nucléophile directe paraît improbable, mais l'attaque d'une paire d'ions, dont le chlore serait déjà solvato par des molécules d'acide, c'est-à-dire dont la liaison $C-Cl$ serait relâchée, et surtout dont les angles valentiels seraient modifiés de façon que les trois valences $C-C$ se soient rapprochées d'un même plan, paraît vraisemblable.

La réaction pourrait donc toujours débiter par la solvation du chlore par les molécules du solvant, ionisant la liaison $C-Cl$, cette action pouvant, dans le cas où l'acide ne contient pas d'acétate, donner partiellement une dissociation avec formation rapide des produits de réaction. Dans le cas où l'acide contient suffisamment d'ions CH_3COO^- , il y aurait une participation nucléophile à la formation d'un complexe $AcO\delta-R\delta+Cl\delta^-$ solvato qui engendrerait les produits de la réaction. Si le milieu est rendu suffisamment ionisant, par l'adjonction d'eau, par exemple, la vitesse de dissociation est alors très augmentée et les ions R^+ et Cl^- seraient formés avant que toute intervention de CH_3COO^- ait pu avoir lieu.

Remarque. — Par analogie à un raisonnement de l'École Anglaise, fait à propos de l'accélération ou du ralentissement des différents types de réactions par l'augmentation du pouvoir ionisant des solvants⁽⁶⁰⁾, nous pouvons avancer que si la dissociation du complexe par le solvant termine la réaction, plus la charge de celui-ci sera dispersée (elle y est plus dans $Z\delta-R\delta+Cl\delta^-$ que dans $R+Cl^-$), moins la vitesse de la réaction sera élevée.

Nous avons calculé, d'après J. Glastone et J. Bunnett⁽⁶¹⁾ ⁽⁶²⁾, pour les milieux acétiques, hydroacétiques et les mélanges eau-dioxanne, les énergies, entropies et énergies libres d'activation. Les valeurs sont malheureusement très imprécises car elles découlent, dans bien des cas, de constantes de vitesse obtenues par extrapolation, de ce fait elles-mêmes peu précises. Nous considérerons donc le sens de leurs variations plutôt que leurs valeurs absolues. Elles sont données par les tableaux XX.

⁽⁶⁰⁾ C. K. INGOLD, *Structure and mechanism in organic chemistry*, Cornell University Press Ithaca, New York, 1953, 347.

⁽⁶¹⁾ J. BUNNETT, *Investigation of rates and mechanism of reactions*, Interscience, 200.

⁽⁶²⁾ J. GLASTONE, K. J. LAIDLER et H. EYRING, *The theory of rate processes*, McGraw-Hill Book, 1941.

TABLEAU XX

Énergie, entropie et énergie libres d'activation.

A. — Solvolysé du chlorure de diméthylheptyle en fonction de la quantité d'eau dans l'acide acétique.

P. 100 eau	E	ΔS^+	ΔF^+
0	23,6	— 9,2	27,3
1	27,8	+ 4,05	27
2	29,4	+ 9,5	26,8
5	26,6	+ 2,9	26,2
10	20,4	— 13	25,6

B. — Acétolyse du chlorure de diméthylheptyle et de tertibutyle en présence d'acétate de sodium.

Concentration en acétate	E	ΔS^+	ΔF^+
0	23,06	— 9,2	27,3
N/50	27,5	+ 2,2	28,8
N	25,6	— 6,2	28,3
			chlorure de diméthylheptyle
0	22,8	— 10,6	27,0
N/50	27,8	+ 1,4	27,9
			chlorure de tertibutyle

C. — Solvolysé du chlorure de tertibutyle dans le mélange eau-dioxanne.

P. 100 eau	E	ΔS^+	ΔF^+
15	28,2	+ 2,15	28,1
20	27	+ 0,5	27,3
30	23,3	— 6,7	26,2

D. — Solvolysé du chlorure de diméthylheptyle dans le mélange eau-dioxanne.

P. 100 eau	E	ΔS^+	ΔF^+
15	31,7	+ 14,6	27,4
20	28,8	+ 7,8	26,8

Les énergies et énergies libres d'activation sont exprimées en kilocalories mol⁻¹.

Les entropies sont exprimées en calories mol⁻¹.deg⁻¹.

Nous voyons que si les variations d'énergie libre, au moins dans une même gamme de solvants, reflètent les séquences de vitesses observées, les énergies et entropies d'activation subissent d'appréciables variations. Pour la solvolysé du chlorure de diméthylheptyle, en milieu hydro-acétique, en fonction de la teneur en eau, l'énergie d'activation ainsi que l'entropie d'activation passent par un maximum. La variation de l'énergie d'activation peut être due à un changement des entités solvatantes ⁽⁶³⁾ en accord avec notre hypothèse sur l'augmentation de vitesse par addition d'eau. Les molécules d'acide hydraté vont à partir d'une certaine concentration remplacer dans la couche solvatante du chlore les molécules d'acide et il se trouvera une valeur pour laquelle E passera par un maximum. La variation d'entropie peut faire songer à une solvation de R⁺ dans la paire d'ions R⁺Cl⁻ par l'eau. Tant que la vitesse n'est pas très importante, cette solvation peut jouer un rôle sur le complexe intermédiaire ; à partir d'une certaine concentration, la durée de vie de celui-ci est tellement courte, que cette solvation n'a plus le temps de se produire et ΔS^+ diminue.

Nous nous abstenons d'un essai d'interprétation des valeurs relatives à la solvolysé du chlorure de tertibutyle dans le milieu hydro-acétique, la réaction avec de faibles quantités d'eau est tellement vite limitée (6 p. 100), que les valeurs des K sont entachées d'une erreur qui ne permet pas un calcul raisonnable des différentes énergies. L'addition d'acétate de sodium, aussi bien pour le chlorure de tertibutyle que pour celui du diméthylheptyle entraîne une augmentation de tous les termes énergétiques. Ceci est en accord avec une ionisation de la molécule, suivie d'une action nucléophile de CH₃COO⁻ sur R⁺Cl⁻. En effet, la deuxième phase de ce processus est comparable à la formation d'un complexe à partir d'ions, ce qui correspond à une variation positive d'entropie ⁽⁶⁴⁾.

Dans le milieu eau-dioxanne, nous n'observons pas de maximum des valeurs thermodynamiques. Il n'y a ici qu'une sorte de molécules effectivement solvatantes, l'eau ; on ne peut donc pas avoir un maximum explicable comme dans le cas du mélange hydroacétique. La variation du terme entropique peut s'interpréter comme dans le cas du mélange hydroacétique, c'est-à-dire par une contribution nucléophile du solvant au complexe intermédiaire pour les mélanges pauvres en eau qui tendrait à disparaître avec sa concentration.

Nous voyons que si les considérations énergétiques n'apportent que peu de choses à nos conclusions, elles

⁽⁶³⁾ J. B. HYNE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 5129.⁽⁶⁴⁾ FROST et PEARSON, *Kinetics and mechanism*, John Wiley and Sons, New York, 1953, 130.

sont tout à fait compatibles avec elles. Pour la solvolysé dans le mélange eau-dioxanne, ces données paraissent suggérer une participation nucléophile du milieu, au moins pour les faibles quantités d'eau, d'ailleurs en

accord avec l'École Anglaise⁽³⁴⁾ et aussi avec les résultats de Swain⁽³⁾ ⁽⁴⁾ qui postule un processus nucléophile pour les solvolyses en milieu inerte renfermant très peu de solvant polaire.

CONCLUSION

Aucun schéma réactionnel direct ne peut rendre compte des phénomènes observés, aussi bien avec le nitrate d'argent qu'en milieu acétique. Les données expérimentales laissent tout de suite supposer une certaine complexité des processus réactionnels. Pour des concentrations très faibles en nitrate d'argent, la courbe Cl minéralisé, en fonction du temps, présente un point d'inflexion ; pour des concentrations faibles, elle comporte des parties sensiblement rectilignes ; pour des concentrations croissantes, elle satisfait à un premier ordre, puis à un deuxième ordre.

Les ordres partiels de la réaction, toujours un par rapport au chlorure, peuvent être un ou plus généralement deux par rapport au nitrate d'argent.

L'adjonction d'eau au milieu alcoolique absolu fait passer l'ordre de un à deux, les vitesses initiales étant sensiblement proportionnelles aux concentrations ; mais pour une réaction donnant déjà l'ordre deux en milieu anhydre, celui-ci est conservé.

L'action catalytique du chlorure d'argent est nulle ou négligeable dans les conditions où nous avons opéré.

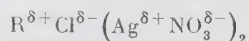
Le schéma réactionnel suivant paraît rendre compte de toutes les données expérimentales : la réaction commencerait, dans tous les cas, par une attaque de l'argent sur le chlore pour former le complexe :



Ce complexe pourrait ensuite évoluer suivant deux directions :

a) alcoolysé par le milieu, phase lente en milieu alcoolique anhydre, rapide en milieu hydraté, processus qui donne un point d'inflexion ou un premier ordre en milieu anhydre et un deuxième ordre en milieu hydraté ;

b) en milieu concentré anhydre, la participation d'une deuxième entité $AgNO_3$ conduirait à :



dont l'alcoolysé rapide donnerait $ClAg$ et les produits de la réaction.

Le processus de la réaction étudiée peut donc sensiblement changer suivant les conditions de milieu. Il est vraisemblable que, pour un milieu donné, une modification de la force de la liaison $R-Cl$ doit également apporter un changement de mécanisme. Les constatations faites par Prévost et Singer⁽¹⁾ pourraient peut-être

trouver là une explication. Pour les premiers termes, la liaison $C-Cl$ est plus solide que pour les derniers, et la réaction procède par le deuxième mécanisme ; il faut deux $Ag^{\delta+}$ pour séparer suffisamment R et Cl . Pour les derniers termes et dans les mêmes conditions, la liaison $C-Cl$ étant moins forte, ce serait :



qui subirait l'alcoolysé, avant que $R^{\delta+}Cl^{\delta-}(Ag^{\delta+}NO_3^{\delta-})_2$ prenne naissance.

L'allure des courbes : chlore minéralisé = $f(t)$ dans l'acétolysé de nos chlorures, varie suivant la concentration en acétate alcalin. En milieu anhydre, elle comporte parfois des parties rectilignes et, pour les très faibles concentrations en acétate de sodium un léger point d'inflexion.

Bien que l'ordre soit rarement égal à 1, il en est presque toujours voisin.

En fonction de la concentration en acétate de sodium, la vitesse de la réaction présente un minimum pour les très faibles quantités d'acétate.

En milieu acétique glacial, sans acétate alcalin, la réaction est sensible à l'effet d'ion commun, mais ne l'est plus en présence de quantités même assez faibles d'acétate.

L'eau augmente beaucoup la vitesse de la réaction.

La diminution de vitesse observée par l'addition de faibles quantités d'acétate en milieu anhydre ou faiblement hydraté, est beaucoup plus sensible pour le chlorure de terbiobutyle que pour celui de diméthylheptyle. Inversement, l'addition d'eau au milieu acétique augmente plus, et plus rapidement, la vitesse de solvolysé du deuxième chlorure que celle du premier.

L'ensemble de nos observations est compatible avec le schéma réactionnel suivant : la réaction commencerait toujours par la solvatation du chlore par le milieu. En l'absence d'acétate alcalin, elle suivrait sensiblement un mécanisme SN_1 . En présence d'acétate, l'attaque nucléophile par un ion CH_3COO^- sur la molécule RCl déjà polarisée par solvatation et dont les trois liaisons $C-C$ du carbone réactionnel seraient suffisamment écartées permettant une attaque arrière, nous paraît très probable.

L'accélération due à l'addition d'eau apparaît comme essentiellement catalytique, son action modifiant les entités solvatantes du milieu.

En milieu très ionisant, même en présence d'acétate alcalin, la réaction paraît suivre un mécanisme SN_1 , la formation des produits à partir de la molécule polarisée étant très rapide, l'attaque nucléophile n'a plus le temps de se produire.

Si nous établissons un parallèle entre les deux réactions étudiées, nous trouvons certaines similitudes expérimentales, en particulier entre la réaction en présence de nitrate d'argent et celle en présence d'acétate de sodium. Les formes des courbes présentent une suite analogue en fonction de la concentration au moins dans certains cas : courbes avec inflexions, figures formées par deux portions à peu près rectilignes, puis courbes du premier ordre. Que dans l'un et dans l'autre cas cette séquence révèle des mécanismes de types analogues ne paraît pas surprendre et est cohérent avec les schémas réactionnels que nous avons essayé d'établir.

L'étude de ces deux réactions, en apparence très simples et de nature essentiellement différente, montre qu'elles sont en réalité l'une et l'autre très complexes et qu'elles présentent de nombreux points communs.

Sans prétendre que notre interprétation soit la seule, ou la meilleure, nous constatons que les phénomènes sont incompatibles avec l'hypothèse d'un processus purement biparticulaire, comme avec celle d'un processus « pseudomonomoléculaire ».

Tout nous incite à envisager comme entités réagissantes des dipôles (ou parfois des ions), intervenant généralement par plus de deux individus. Nous concluons avec Swain (mécanismes concertés ou push-pull), ou avec Prévost (mésomécanismes) que les processus simples proposés par Ingold ne sont que des cas limites dans lesquels l'une des participations (nucléophile ou électrophile) peut être négligée devant l'autre, ce qui n'est légitime que dans des cas très particuliers.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Propriétés magnétiques des métaux des terres rares

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 7 juin 1963.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

MARC ZAMANSKY

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN ROCHE

J. LANDAIS

Imprimé avec les *Annales de Chimie*.

Le Gérant : G. MASSON

DÉPÔT LÉGAL : 1963, 3^e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 4062, MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A., LAVAL, N° 4717. — 11-1963.



Thèse publiée par les *ANNALES DE CHIMIE*, 13^e Série, Tome 8, 1963